

No acti

DELPHION

Select CR

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

Log Out Work Files Saved Searches

My Account

Search: Quick/Number Boolean Advanced

Derwent Record

E

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)Tools: [Add to Work File](#) [Create new](#)

Derwent Title:	Colour photographic silver halide material - contg. heterocyclic betaine cpd. to reduce colour graininess and enhance detail																		
Original Title:	<input checked="" type="checkbox"/> DD0224422A1: LICHTEMPFINDLICHES FARBFOTOGRAFISCHES SILBERHALOGENIDMATERIAL																		
Assignee:	VEB FILMFABRIK WOLFEN Standard company Other publications from VEB FILMFABRIK WOLFEN (FARF) ...																		
Inventor:	FANGHANEL E; GROSSMANN N; JESCHEK H; REDMANN R; WEISE A; WIEKKERT R;																		
Accession/ Update:	1985-264070 / 198543																		
IPC Code:	G03C 7/26 ;																		
Derwent Classes:	E13; G06; P83;																		
Manual Codes:	E06-H(Fused ring, general) , E07-D08(Pyrazole) , E07-H (Mononuclear heterocyclic [general]) , G06-C01 (Photosensitive layers having an incorporated coupler) , G06-F01(Silver halide radiation sensitive systems) , G06-H(Photographic agents [miscellaneous materials of unspecified photographic use]) , G06-H07(Photographic agents - spectral (optical) sensitisers) , G06-H07A (Photographic agents - cyanines spectral (optical) sensitisers)																		
Derwent Abstract:	(DD0224422A) Light-sensitive colour photographic Ag halide material has at least one layer contg. Zwitter-ionic heterocyclic organic cpd(s). of formula (I) and/or (II); (a and B are each C or N; R1, R2 and R3 independently=H, naphthyl, a heterocyclic system, aryloxy carbonyl, substd. arloxy carbonyl, CN, alkylsulphonyl, opt. N-substd. carbamoyl or an opt. substd. alkyl, phenyl, styryl, cinnamyl, cinnamylidene, acylaminoalkyl, acylaminophenyl, benzamidophenyl, alkylamidophenyl, alkoxycarbonyl or arylsulphonyl gp.; Q=H, C, N and O atoms completing an opt. substd. or annelated heterocycle; m, n and o independently=0 or 1). USE/Advantage - (I) and (II) improve th colour grainless and reproduction of details and the material has very good sensitometric properties. They are readily soluble in water, protic organic solvents or dipolar aprotic solvents, depending on their substsits. Dwg.0/0																		
Family:	<table><thead><tr><th>PDF Patent</th><th>Pub. Date</th><th>Derwent Update</th><th>Pages</th><th>Language</th><th>IPC Code</th></tr></thead><tbody><tr><td><input checked="" type="checkbox"/> DD0224422A *</td><td>1985-07-03</td><td>198543</td><td>19</td><td>German</td><td>G03C 7/26</td></tr><tr><td colspan="6">Local appls.: DD1984000262426 Filed:1984-04-27 (84DD-0262426)</td></tr></tbody></table>	PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code	<input checked="" type="checkbox"/> DD0224422A *	1985-07-03	198543	19	German	G03C 7/26	Local appls.: DD1984000262426 Filed:1984-04-27 (84DD-0262426)					
PDF Patent	Pub. Date	Derwent Update	Pages	Language	IPC Code														
<input checked="" type="checkbox"/> DD0224422A *	1985-07-03	198543	19	German	G03C 7/26														
Local appls.: DD1984000262426 Filed:1984-04-27 (84DD-0262426)																			
INPADOC Legal Status:	Show legal status actions																		
Priority Number:	<table><thead><tr><th>Application Number</th><th>Filed</th><th>Original Title</th></tr></thead><tbody></tbody></table>	Application Number	Filed	Original Title															
Application Number	Filed	Original Title																	

DD1984000262426	1984-04-27	LICHTEMPFINDLICHES FARBFOTOGRAFISCHES SILBERHALOGENIDMATERIAL
-----------------	------------	---

⚙ Chemical
Indexing Codes:

[Show chemical indexing codes](#)

⚙ Related
Accessions:

Accession Number	Type	Derwent Update	Derwent Title
C1985-114254	C		
N1985-197157	N		
2 items found			

⚙ Title Terms:

COLOUR PHOTOGRAPH SILVER HALIDE MATERIAL CONTAIN
HETEROCYCLE BETAIN COMPOUND REDUCE COLOUR GRAIN
ENHANCE DETAIL

[Pricing](#) [Current charges](#)

Derwent Searches:	Boolean Accession/Number Advanced
--------------------------	---

Data copyright Thomson Derwent 2003



Copyright © 1997-2007 The

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Cont](#)



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 224 422 A1

4(51) G 03 C 7/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 262 426 5

(22) 27.04.84

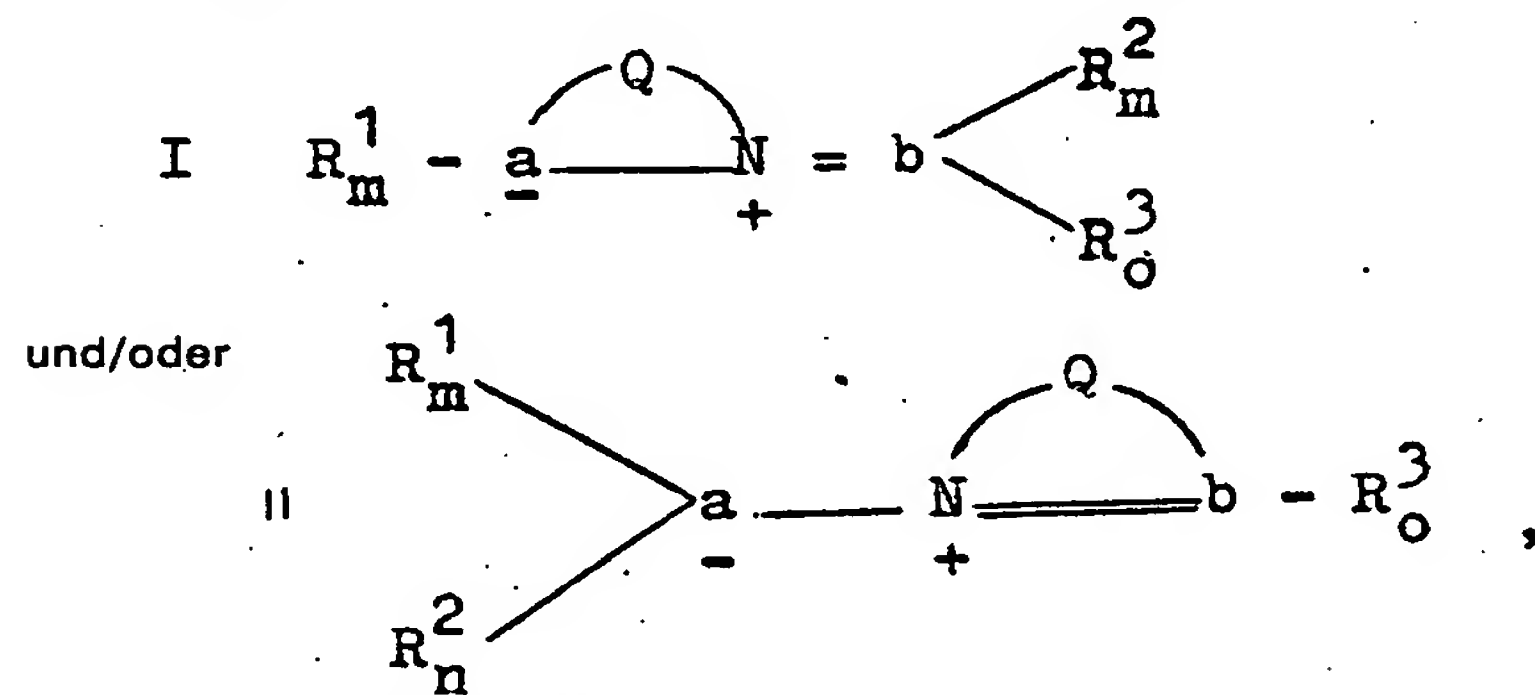
(44) 03.07.85

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen 1, DD

(72) Großmann, Norbert, Dr. Dipl.-Chem.; Weise, Angelika, Dipl.-Chem.; Redmann, Rainer, Dipl.-Chem.; Wiekert, Renate, Dipl.-Fachl.; Fanghänel, Egon, Prof. Dr.; Jeschek, Heinz, Dipl.-Chem., DD

(54) Lichtempfindliches farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

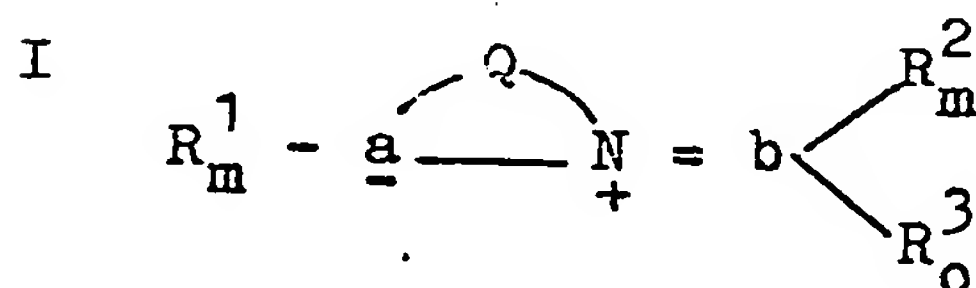
(57) Die Aufgabe, Verbindungen zu finden, die bei günstigen Einbringungseigenschaften hohe Empfindlichkeit und geringe Körnigkeit bei guter Farbwiedergabe bewirken, wird gelöst, indem ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial organische Verbindungen der Formeln



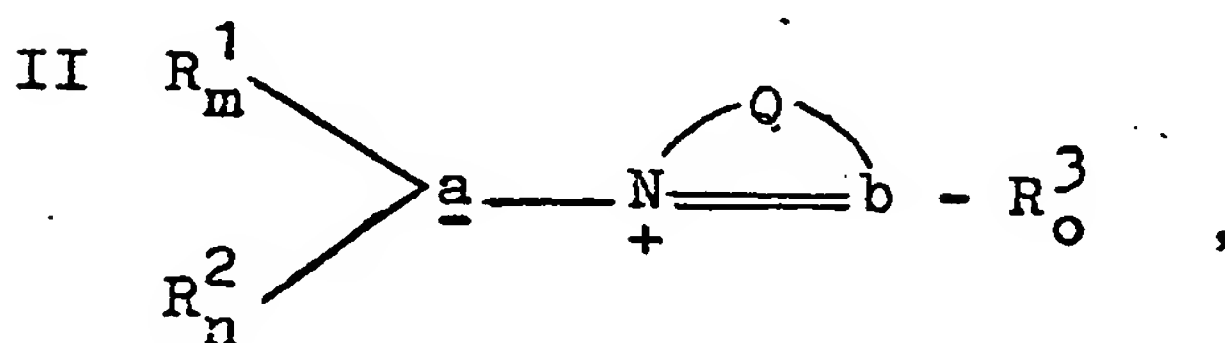
worin a, b C, N; R^1 , R^2 , R^3 acyclische, cyclische, heterocyclische Reste; Q C-, H-, N-, O-Atome m, n, o 0,1 bedeuten, enthält.

Erfindungsanspruch:

1. Lichtempfindliches farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, gekennzeichnet dadurch, daß es in mindestens einer Schicht eine oder mehrere organische Verbindungen der allgemeinen Formeln



und/oder



in denen

a, b gleich oder verschieden,
C, N;

R¹, R², R³ gleich oder verschieden,
H, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Naphthyl, Styryl, substituiertes Styryl, Cinnamyl, substituiertes Cinnamyl, Cinnamyliden, substituiertes Cinnamyliden, heterocyclisches System, Acylaminoalkyl, substituiertes Acylaminoalkyl, Acylaminophenyl, substituiertes Acylaminophenyl, Benzamidophenyl, substituiertes Benzamidophenyl, Alkylamidophenyl, substituiertes Alkylamidophenyl, Carbamoyl, N-substituiertes Carbamoyl, Alkoxy-carbonyl, Acyloxycarbonyl, substituiertes Alkoxycarbonyl, substituiertes Aryloxycarbonyl, Cyano, Alkylsulfonyl, Aryl-sulfonyl, substituiertes Arylsulfonyl;

Q Anzahl von H-, C-, N-, und O-Atomen zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes, der substituiert oder benzokondensiert sein kann.

m, n, o gleich oder verschieden 0,1,
bedeuten,
enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein lichtempfindliches farbfotografisches Silberhalogenidmaterial, das in mindestens einer Schicht Zusätze zur Verbesserung der Farbkörnigkeit und Detailwiedergabe bei sehr guten sensitometrischen Eigenschaften des Materials enthält.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß durch chromogene Entwicklung fotografischer Silberhalogenidmaterialien, bei der eine Kupplung von Entwicklern auf der Basis von oxydierten p-Phenylendiaminderivaten mit Farbkupplern zu Indophenol-, Indamin-, Azomethin-, Phenoxazin- und ähnlichen Farbstoffen erfolgt, Farbbilder hergestellt werden können.

Die nach solchen Verfahren hergestellten Farbbilder sind neben der Farbwiedergabe und den sensitometrischen Eigenschaften durch die Mikrostruktur des Bildes charakterisiert. Die Mikrostruktur des Bildes begrenzt die Wiedergabe kleiner Details. Die Detailwiedergabe wird durch die Körnigkeit und die Schärfe bestimmt.

Alle fotografischen Materialien geben kleine Details mehr oder weniger gut wieder. Die Ursachen dafür liegen im Aufbau des fotografischen Materials selbst. Angestrebt werden Materialien mit guter Detailwiedergabe, so daß beim Betrachter nicht der Eindruck entsteht, daß die Bilder eine Mikrostruktur besitzen.

Bildschärfe und Körnigkeit werden im wesentlichen bestimmt durch:

1. Mittlere Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der Silberhalogenidkristalle und den Zustand der Dispersion der Silberhalogenidkristalle in der Emulsion;
2. optische Eigenschaften, wie Streuung und Reflexion des Lichtes von verschiedenen Wellenlängen bei der Belichtung;
3. chemische Eigenschaften, wie Entwicklungsgeschwindigkeit, Entwicklungseffekt und dergleichen.

Bei Colormaterial wird die Farbkörnigkeit zu einem bestimmten Qualitätsparameter.

Der Grund für die Farbkörnigkeit ist die inhomogene Verteilung der Silberhalogenidkristalle und somit des Farbstoffes in der lichtempfindlichen Schicht.

Der Prozeß der Farbbildung aus dem belichteten Silberhalogenid ist mit einem inhomogenen Bildaufbau verbunden. Der Eindruck der Farbkörnigkeit wird nicht nur durch die Größe der Farbstoffwolken, sondern auch durch ihre Plazierung hervorgerufen.

Bezüglich der Körnung siehe z. B. W. Walther „Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden“, VEB Fotokinoverlag Leipzig 1982 S. 220 und A. Trabka „A Random-Sphere Model for Dye Clouds“, Photographic Science and Engineering Bd. 21, Nr. 4, S. 183-192.

Wie seit langem bekannt ist, besteht ein Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis gleicher Emulsionen. Auf dieser Grundlage ist also mit einer bestimmten Körnigkeit eine bestimmte Empfindlichkeit festgelegt. Eine weitere Erhöhung der Empfindlichkeit geht zu Lasten der Körnigkeit.

Weil durch das Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis die Qualität fotografischer Materialien wesentlich bestimmt wird, gab es in der Vergangenheit viele Vorschläge die Farbkörnigkeit bei guten sensitometrischen Eigenschaften zu verbessern. Eine Reihe von Vorschlägen betrifft die optimale Bildung des Farbstoffs aus einmal am Silberhalogenid freigesetztem Entwickleroxydationsprodukt.

Hierher gehören der Einsatz von Farbkupplern mit abgestimmter Kupplungsaktivität und der Einsatz von speziellen Hochsiedern oder Netzmitteln, die bei gleichbleibenden sensitometrischen Eigenschaften die Körnigkeit positiv beeinflussen.

Diese Methoden sind jedoch durch das bestehende Verhältnis von Empfindlichkeit und Körnigkeit der Emulsion begrenzt und die Verbesserungen gering.

Weiterhin gibt es Vorschläge Farbkuppler einzusetzen, die in geringem Umfang diffundieren können, sogenannte verwaschende Kuppler. Aber auch damit können keine prinzipiellen Verbesserungen der Körnigkeit bzw. Detailwiedergabe bei guten sensitometrischen Eigenschaften erreicht werden (DE-OS 3 135 938).

Eine weitere Gruppe von Vorschlägen zur Verbesserung der Körnigkeit basiert auf der Verwendung von Kupplern oder Verbindungen, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxydationsprodukt fotografisch wirksame Reste abspalten. Zuerst wurden hier „DIR-Kuppler“ (development inhibitor releasing) eingesetzt, welche die Grenzkurve aus dem Bild einer Kante wesentlich ausgeprägter durch die Wirkung des abgespaltenen Restes in der Nachbarschicht in Erscheinung treten lassen. Wie der Name dieser Farbkuppler besagt, bewirken sie eine Verzögerung der Entwicklung, wodurch die Verbesserung der Kantenschärfe, der Farbkörnigkeit und der Farbwiedergabe mit geringerem Empfindlichkeitsabschlag erreicht wird. Gleichzeitig ist dabei eine deutliche Erhöhung des Silberauftrages notwendig (US-PS 3 148 062, DE-OS 2 509 722, US-PS 3 620 747, DE-OS 2 533 176, DE-OS 2 855 697, DE-OS 2 443 738).

Weiterhin werden Kuppler vorgeschlagen, sog. „DAR-Kuppler“ (development accelerator releasing), die als fotografisch wirksame Reste Verbindungen abspalten, welche als Entwicklungsbeschleuniger die Empfindlichkeit von Emulsionen mit geringer Körnigkeit verbessern, ohne Körnigkeit bzw. Detailwiedergabe drastisch zu verschlechtern. Diese Farbkuppler erfordern einen hohen Synthesaufwand und ergeben viele Probleme u. a. durch die große Temperaturabhängigkeit der Entwicklung (US-PS 3 214 377, US-PS 3 253 924 und DE-OS 3 209 110).

Weitere Möglichkeiten zur Erzielung einer geringen Körnigkeit bei guten sensitometrischen Eigenschaften beruhen auf dem Einsatz von Materialien mit geteilten Schichten. Für einen bestimmten Spektralbereich werden hier mindestens zwei Schichten sensibilisiert. In einer Schicht wird eine hohe Empfindlichkeit bei hoher Körnigkeit realisiert. So werden insgesamt befriedigende Ergebnisse erzielt. Diese Materialien haben aber den Nachteil, daß sie aus vielen Schichten bestehen und hohe Anforderungen an die farbliche und sensitometrische Abstimmung der einzelnen Schichten stellen (DE-OS 2 704 797, DE-OS 2 332 165, DE-OS 2 600 524, DE-OS 1 925 359).

Immer wieder werden Vorschläge offengelegt, das Körnigkeits-Empfindlichkeits-Verhältnis von Emulsionen direkt zu verbessern. In neuer Zeit versucht man, Verbesserungen durch den Einsatz besonderer Silberhalogenidkristalle in Verbindung mit speziellen Sensibilisatoren zu erreichen. Zum Beispiel sind in der DE-OS 3 241 674 Emulsionen beschrieben, die das Silberhalogenid in Form spezieller „T“-Kristalle in Verbindung mit ausgewählten Sensibilisatoren in den Materialien enthalten.

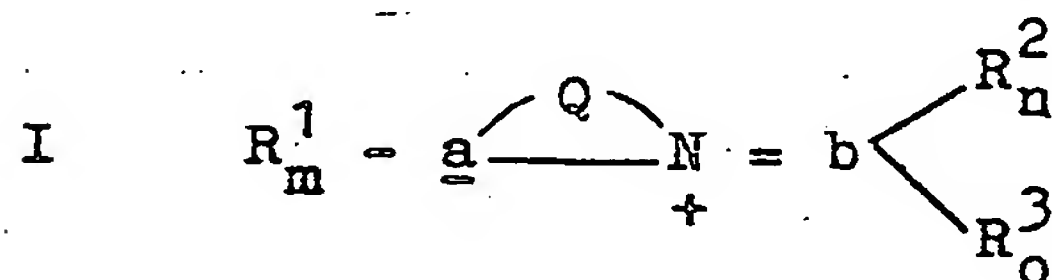
Dadurch wird das Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis selbst verbessert. Das heißt die Quelle der Körnigkeit, das Silberhalogenid wird durch spezielle und komplizierte Arbeitstechniken so gestaltet, daß bei hoher Empfindlichkeit eine relativ geringe Körnigkeit erreicht wird (geordnete Sensibilisierungsbereiche). Diese Arbeitstechnik erfordert sehr große Aufwendungen für eine reproduzierte Bereitstellung der Emulsionen und die Fertigung der Materialien.

Ziel der Erfindung

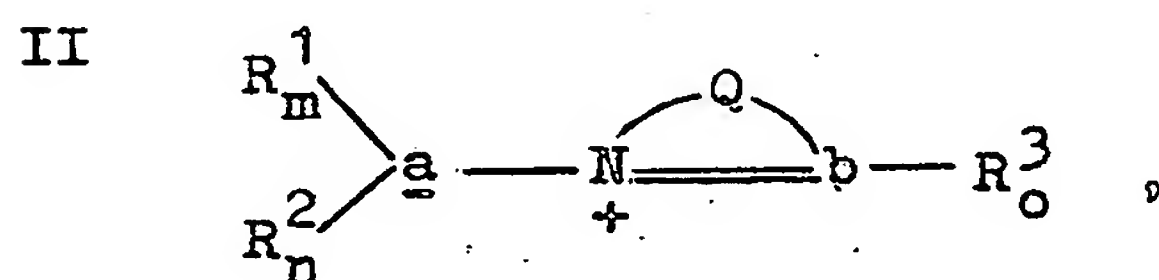
Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein verbessertes lichtempfindliches farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit gutem Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen zu finden, die bei Zusatz zu Silberhalogenidmaterialien günstige Einbringungseigenschaften zeigen und hohe Empfindlichkeit und geringe Körnigkeit bei guter Farbwiedergabe bewirken. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein lichtempfindliches farbfotografisches Silberhalogenidmaterial in mindestens einer Schicht eine oder mehrere organische Verbindungen der allgemeinen Formeln



und/oder



in denen

a, b gleich oder verschieden,
C, N;

R¹, R², R³ gleich oder verschieden,
H, Alkyl substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Naphthyl, Styryl, substituiertes Styryl, Cinnamyl, substitu-
iertes Cinnamyl, Cinnamyliden, substituiertes Cinnamyliden, heterocyclisches System, Acylaminoalkyl, substituiertes
Acylaminoalkyl, Acylaminophenyl, substituiertes Acylaminophenyl, Benzamidophenyl, substituiertes Benzamido-
phenyl, Alkylamidophenyl, substituiertes Alkylamidophenyl, Carbamoyl, N-substituiertes Carbamoyl, Alkoxy-car-
bonyl, Aryloxy-carbonyl, substituiertes Alkoxy-carbonyl, substituiertes Aryloxy-carbonyl, Cyano, Alkylsulfonyl, Aryl-
sulfonyl, substituiertes Arylsulfonyl;

Q Anzahl von H-, C-, N- und O-Atomen zur Vervollständigung eines heterocyclischen Ringes, der substituiert oder benzo-
kondensiert sein kann;

m, n, o gleich oder verschieden, 0, 1

bedeuten,
enthält.

Ein besonderer Vorzug der erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie auf die verschiedenste Art und Weise den Emulsionen
einverleibt werden können.

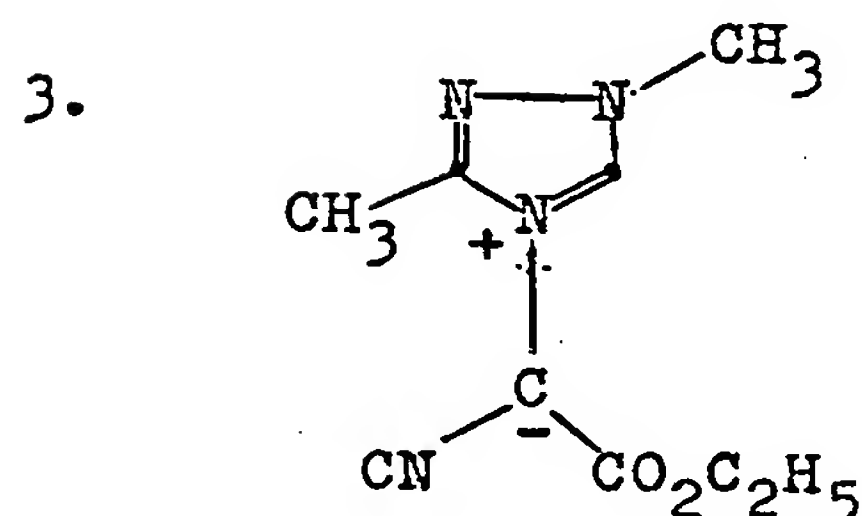
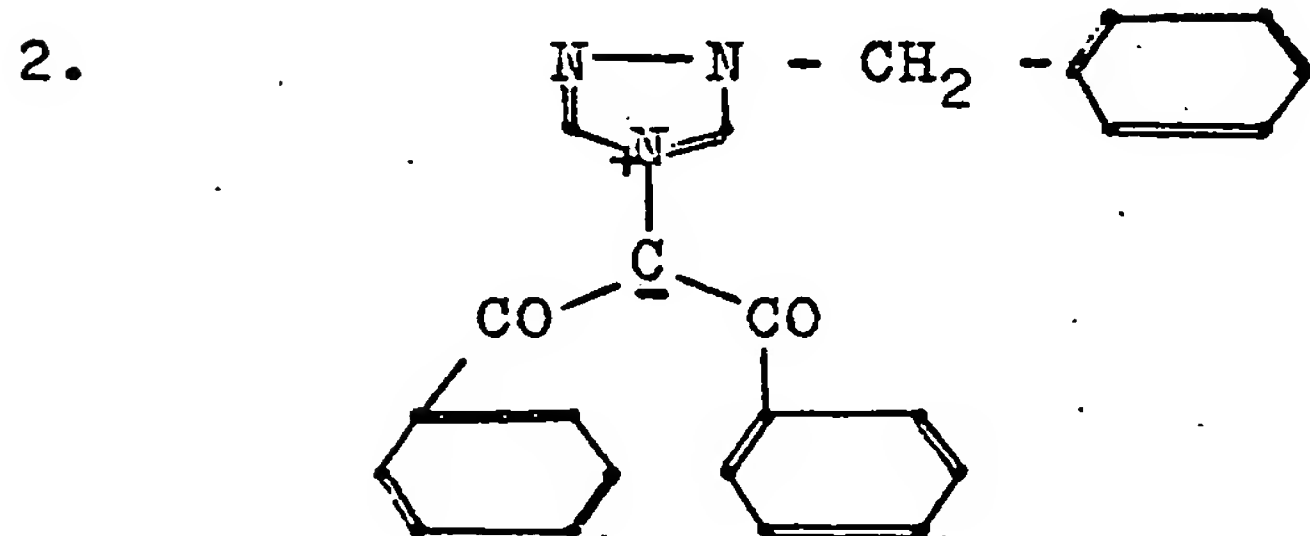
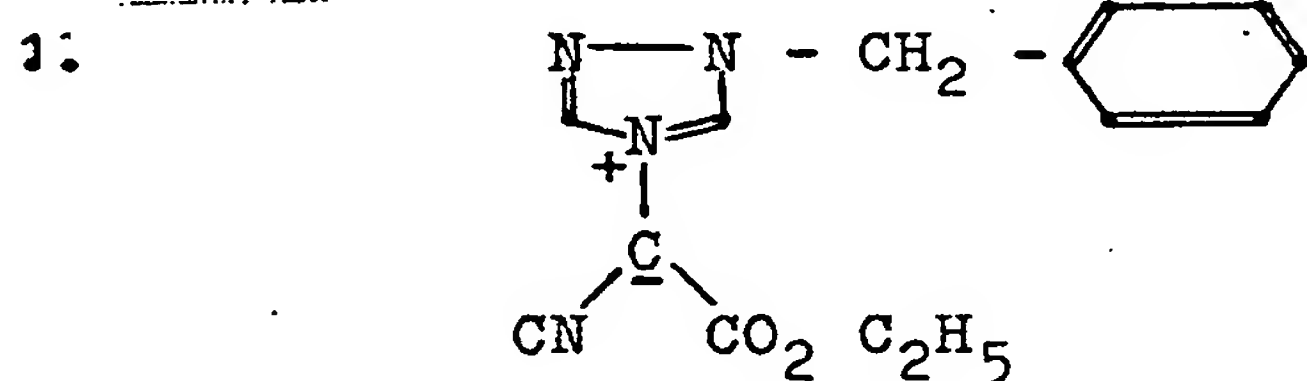
Einmal ist es möglich, sie als wäßrige Lösung der Emulsion zuzusetzen. Zum anderen können die Verbindungen als Lösung in
organischen Lösungsmitteln zugegeben werden. Die organischen Lösungsmittel können mit Wasser mischbare und/oder
hochsiedende organische Lösungsmittel sein. Die Einbringung kann nach der in US-PS 2322027 angegebenen Methode
erfolgen, oder auch nach ähnlichen Verfahren wie sie zum Beispiel in der JP-PS 39853/76 beschrieben werden.

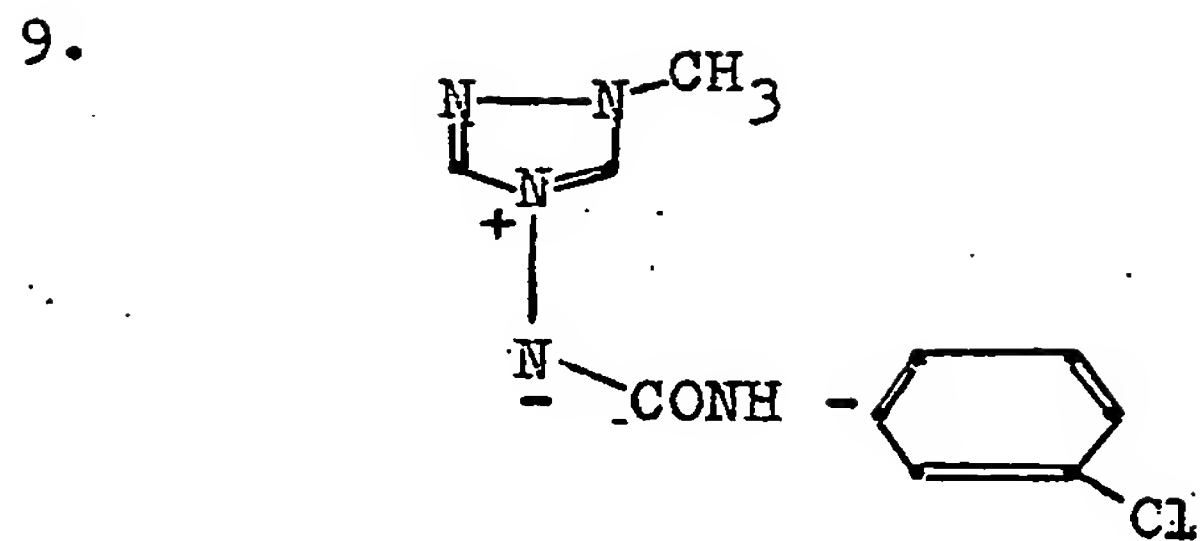
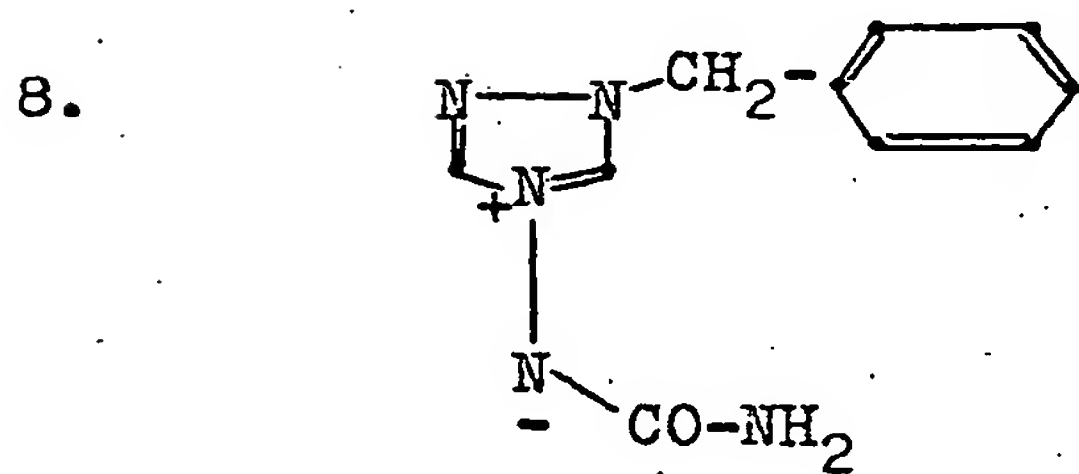
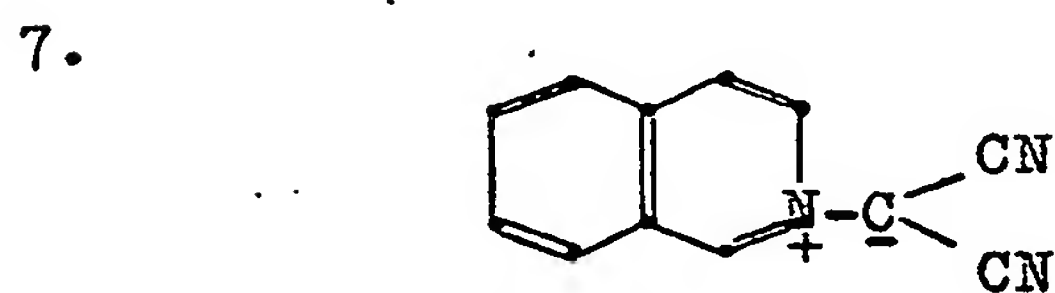
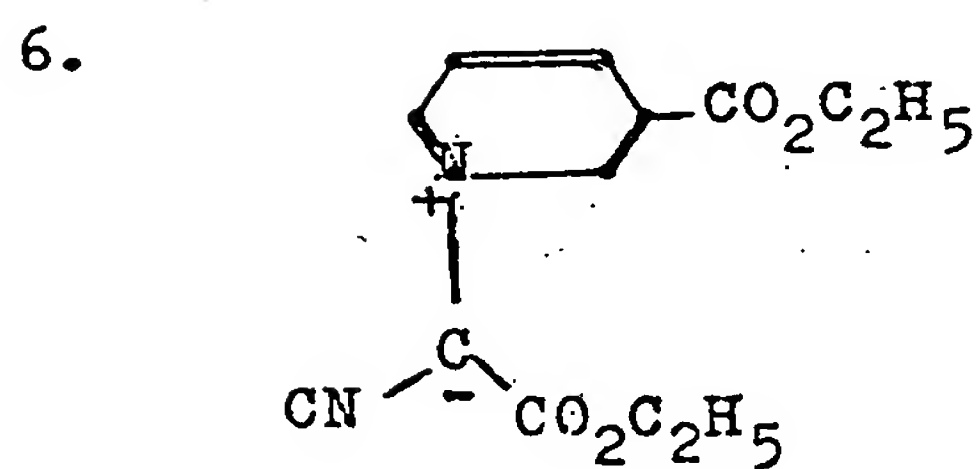
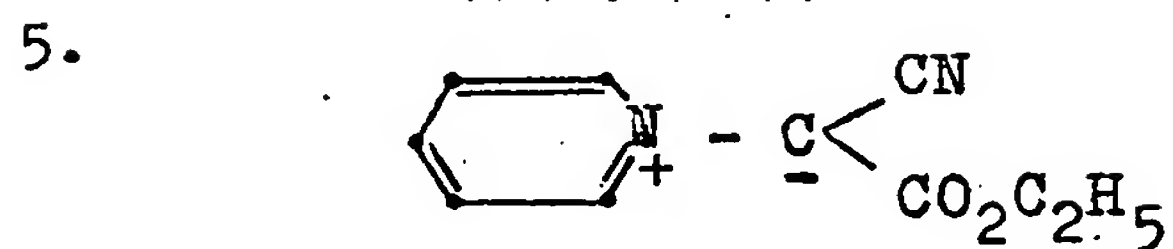
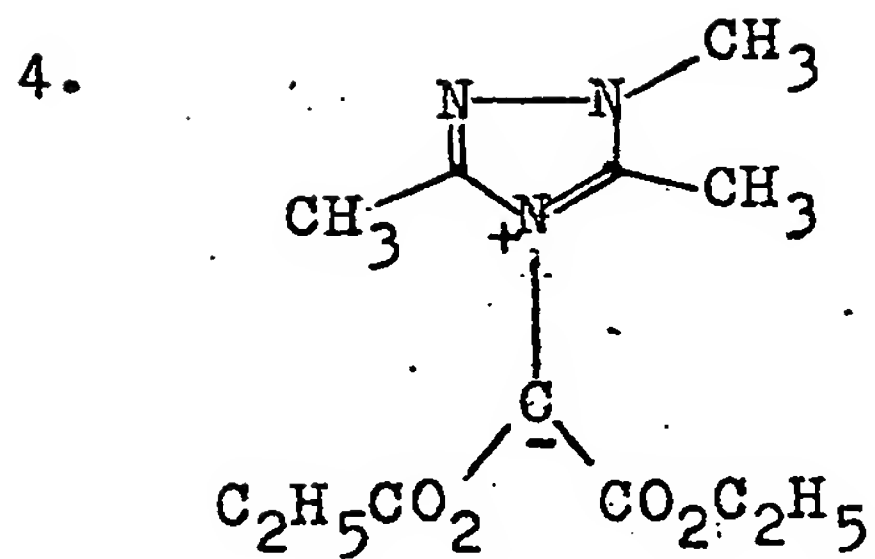
Der Zusatz kann als Finish-Modifizierungsmittel zur chemischen Sensibilisierung zugegeben werden bzw. vor oder nach der
spektralen Sensibilisierung.

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich um zwitterionische Verbindungen. Verbindungen dieses Typs sind
in Abhängigkeit von ihren Substituenten gut in Wasser oder protischen organischen Lösungsmitteln oder in dipolar aprotischen
Lösungsmitteln löslich. Aufgrund ihrer großen Variationsbreite können diese Zusätze den jeweiligen Erfordernissen gut
angepaßt werden.

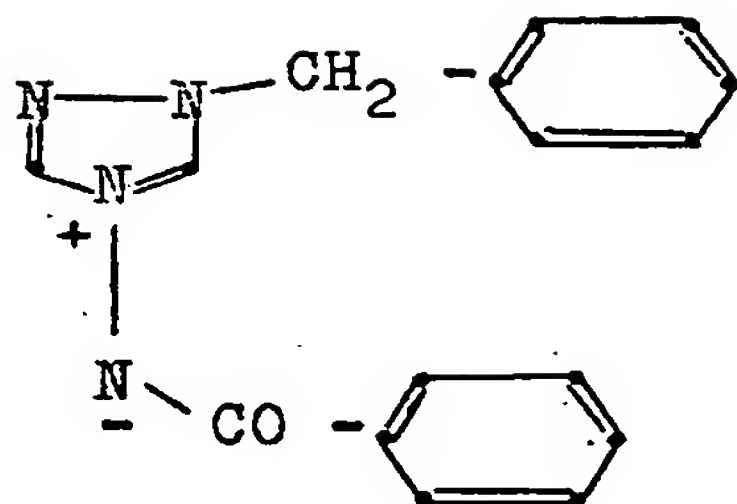
Sie können ihre Wirkung am Silberhalogenidkristall entfalten, aber auch an der Phasengrenzfläche Gelatine-Wasser/Hochsieder
oder nahezu vollständig im Hochsieder gelöst sein.

Bevorzugte Verbindungen gemäß der Erfindung sind:

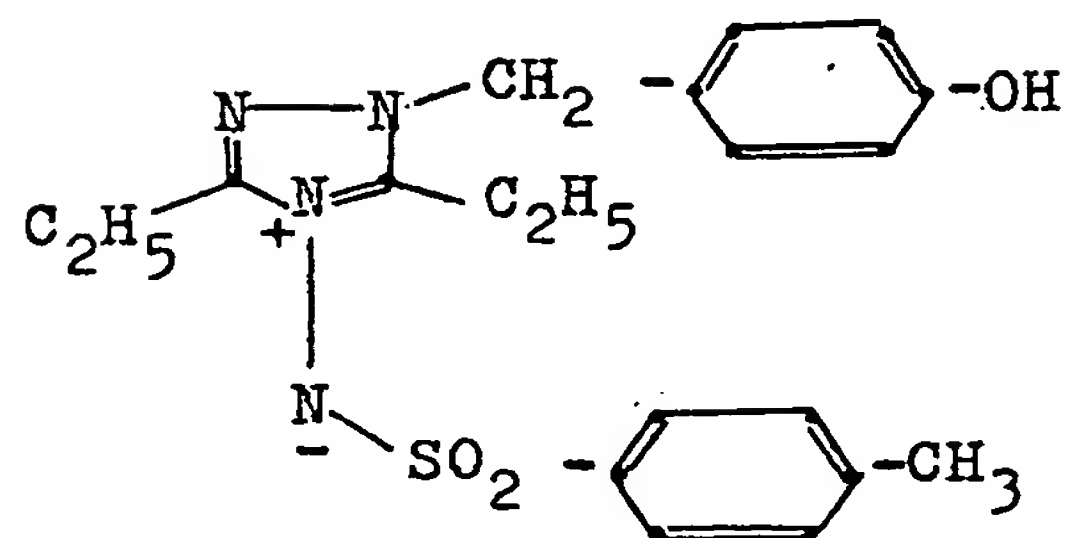




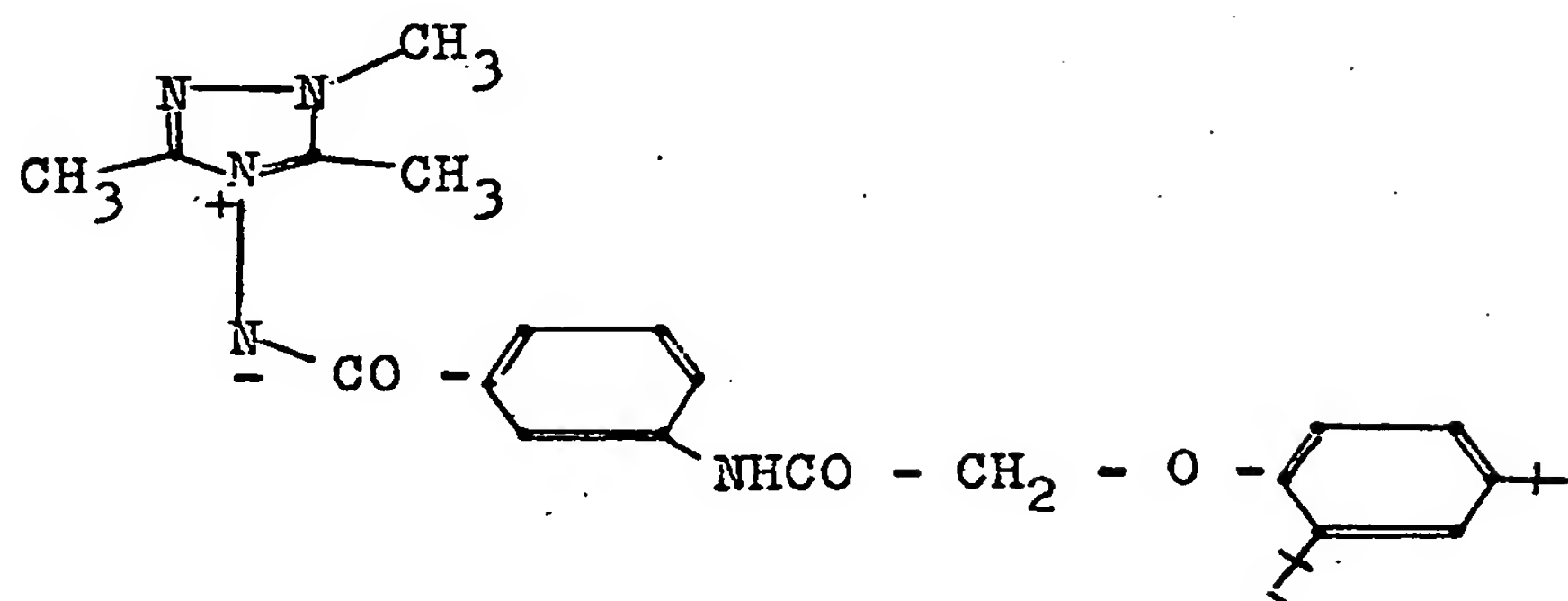
10.



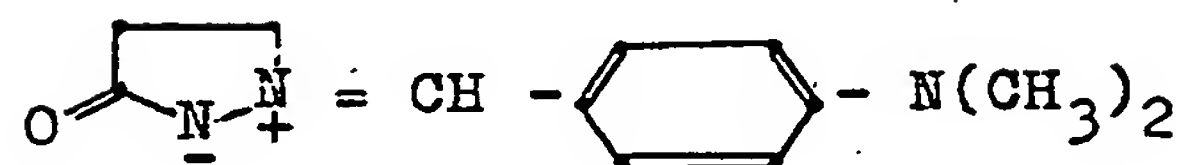
11.



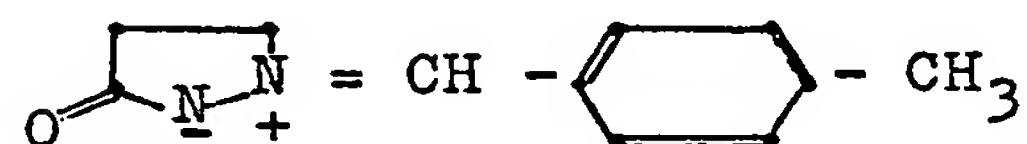
12.



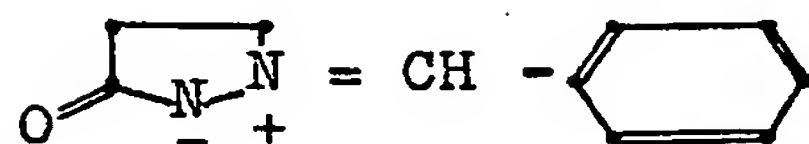
13.



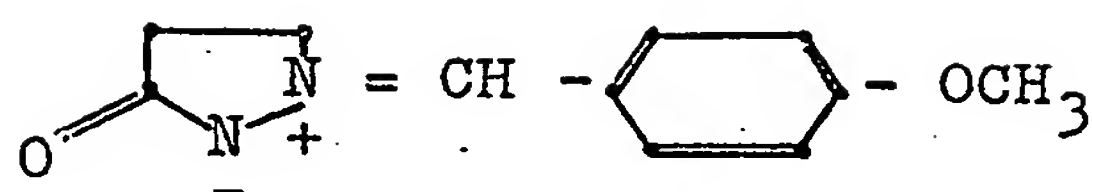
14.



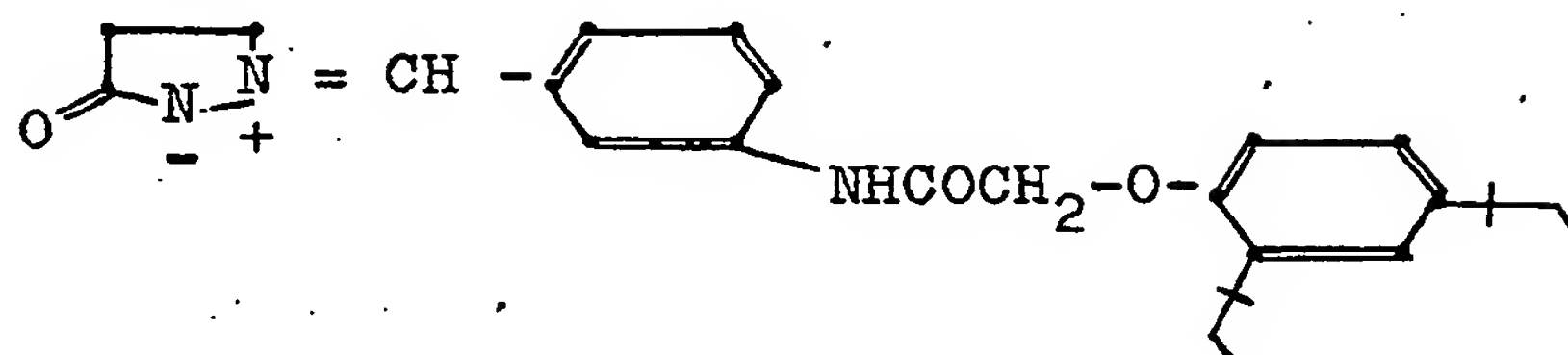
15.



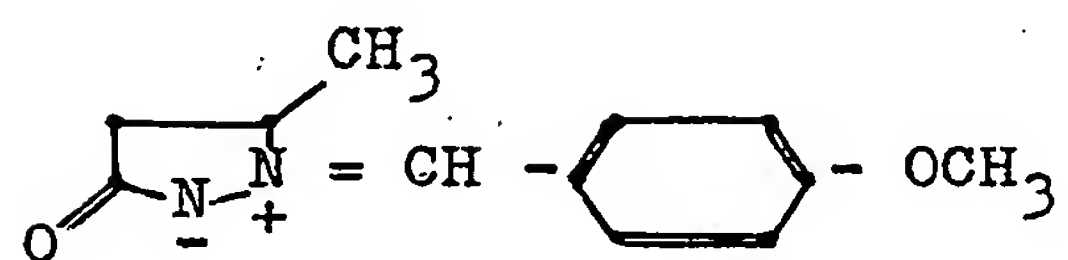
16.



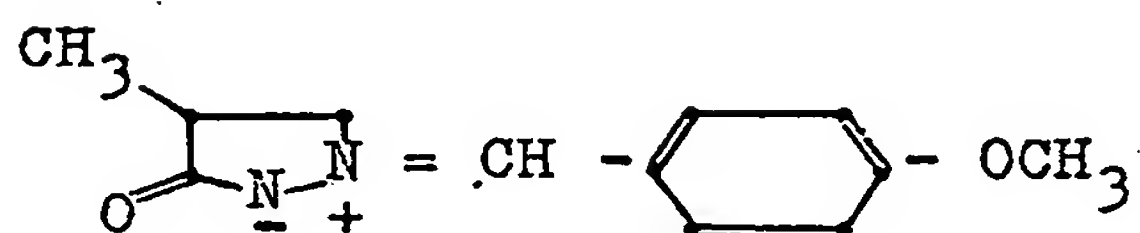
17.



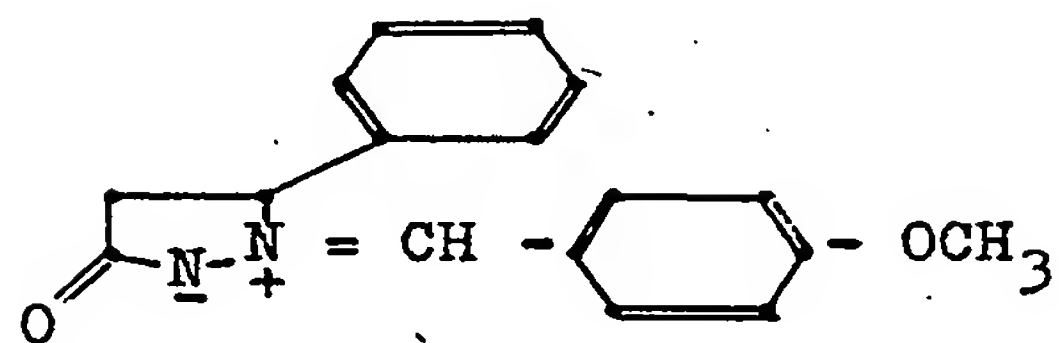
18.



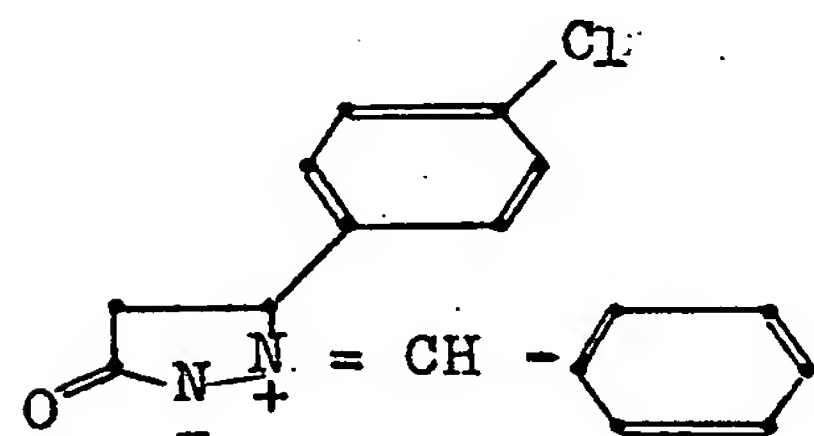
19.



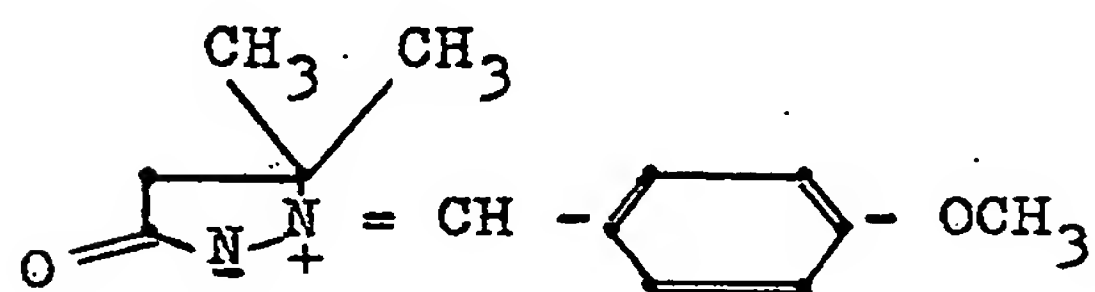
20.

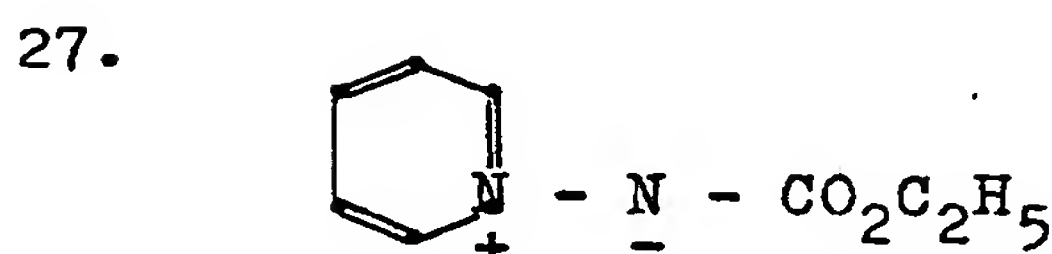
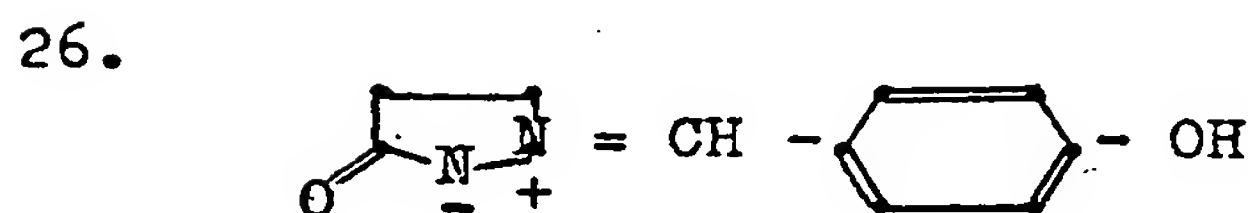
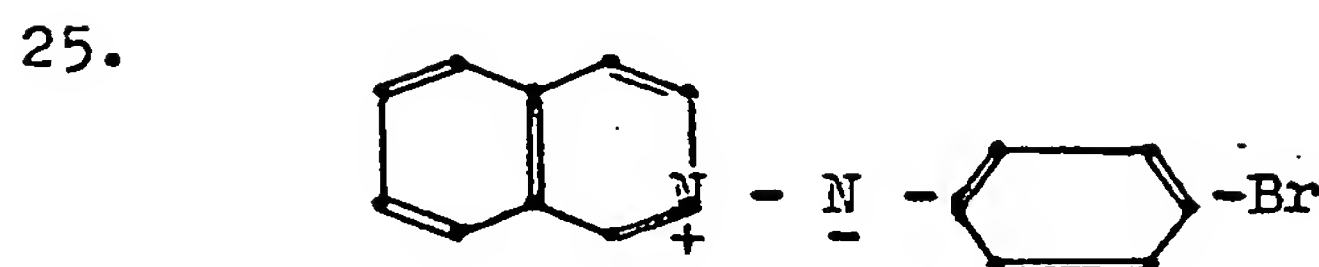
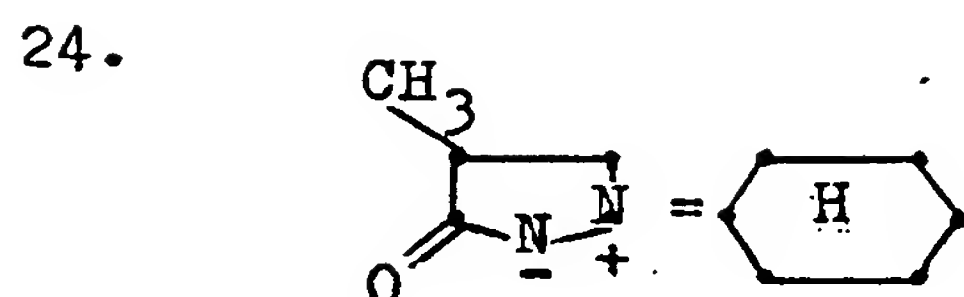
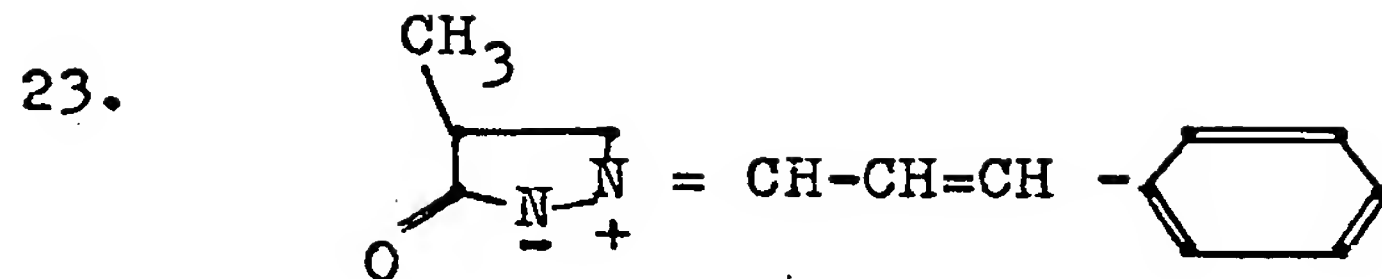


21.



22.





Durch Verwendung der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien mit den angegebenen Verbindungen werden Materialien mit geringer Farbkörnigkeit, guter Detailwiedergabe bei sehr guten sensitometrischen Eigenschaften erhalten.

Ein wichtiger Vorzug besteht schließlich in ihren geringen Silberbeschichtungsstärken und einer wirksamen Ausnutzung der zur Farbbilderzeugung eingesetzten Farbbildner.

Außerdem können vorteilhafte Schichtenanordnungen getroffen werden, und die Bilderzeugung, Entwicklung ist relativ wenig temperaturabhängig. Die erfindungsgemäßen farbfotografischen Materialien zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität und eine gute Lichtstabilität der gebildeten Farbbilder aus.

Diese erfindungsgemäßen Materialien lassen sich aufgrund ihrer guten Eigenschaften auf den verschiedensten Gebieten der Fotografie einsetzen. Beispielsweise eignen sie sich gut zur Primäraufzeichnung, zur Duplizierung oder zu Kopierzwecken. Sie können überall dort mit Erfolg eingesetzt werden, wo ein gutes Empfindlichkeits-Körnigkeits-Verhältnis der farbfotografischen Materialien erwünscht ist, oder ein geringer Silbereinsatz angestrebt wird.

Die für die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen farbfotografischen Silberhalogenidmaterialien verwendeten Emulsionen sind fotografische Emulsionen, welche Silberbromid, Silberiodid, Silberchlorid oder gemischte Silberhalogenide wie Silberchlorbromid, Silberiodbromid, Silberchloriodbromid und dgl. enthalten. Jedoch werden günstige Ergebnisse erhalten, wenn mindestens eine fotografische Emulsionsschicht des Materials eine Silberchloriodid-, Silberiodbromid- oder Silberchloriodbromidemulsion mit einem Gehalt von 0-10% Iodid enthält.

Weiterhin können Silberhalogenidkristalle eingesetzt werden, die an der Oberfläche eine andere Zusammensetzung aufweisen als im Inneren des Kristalls.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silberhalogenidemulsionen können in üblicher Weise sensibilisiert werden. Zur Sensibilisierung geeignet sind z. B. aktive Gelatine, wie von T. H. James in „The Theorie of the Photographic Prozeß“ Macmillan

Publishing Co. Inc. New York, 1977 Seite 67 ff. beschrieben oder Schwefel-, Selen-, Tellur- Gold-, Platin-, Palladium-, Iridium-, Osmium-, Rhodium-, Phosphor-Sensibilisierungsmittel oder Kombinationen hiervon. Man kann sensibilisieren wie z. B. in Research Disclosure Bd. 120, April 1974, Nr. 12008 und Bd. 134, Juni 1975, Nr. 13452 oder in US-PS 2399083, 3901714, 3904415 beschrieben. Zur chemischen Sensibilisierung können auch „Finish-Modifizierungsmittel“ eingesetzt werden. Diese Verbindungen verhindern das Auftreten von Schleier und erhöhen die Empfindlichkeit der Emulsionen. Beispiele hierfür sind Azaindene, substituierte Pyrimidine, Benzothiazoliumsalze, Sensibilisierungsmittel mit ein oder mehreren heterocyclischen Kernen.

Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten fotografischen Silberhalogenidemulsionen optisch unter Anwendung von Sensibilisatorfarbstoffen, die üblicherweise für die spektrale Sensibilisierung von fotografischen Materialien verwendet werden, sensibilisiert werden. Typische Sensibilisatorfarbstoffe umfassen z. B. Cyanine, Merocyanine, Carbocyanine, ihre komplexen Vertreter sowie Oxonole, Hemioxonole, Styrylfarbstoffe, Merostyryle und Streptocyanine. Geeignete Sensibilisierungsfarbstoffe, Kombinationen von Farbstoffen, die eine Supersensibilisierung ergeben und Verbindungen, die ebenfalls eine Supersensibilisierung ergeben sind in Research Disclosure Bd. 176, Dez. 1978, Nr. 17643, S. 23 IV-J sowie auch z. B. in US-PS 2493748, 2519001, 3397060 beschrieben. Darüber hinaus können die erfindungsgemäß eingesetzten Silberhalogenidemulsionen neben dem Grundstabilisator 5-Methyl-7-hydroxy-1, 3, 4-triazaindolin als Antischleiermittel z. B. Schwefelverbindungen wie 1-Phenylmerkaptotetrazol oder dessen Disulfid sowie auch Benzotriazole, Azole, Benzothiazoliumsalze, Nitroimidazole und dergleichen enthalten. Außerdem können zur Inhibierung von Farbschleier und Farbstoffstabilisierung allgemein bekannte Verbindungen wie Hydrochinonderivate, Aminophenole, Gallussäurederivate, Ascorbinsäurederivate, Hydroxychromane, Indane und ähnliche Verbindungen eingesetzt werden.

Geeignete hydrophile Kolloide sind Gelatine, Cellulosederivate, Alginate, hydrophile synthetische Polymere, z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und dergleichen.

Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Dimensionsstabilität ist es möglich Plastifizierer oder Polymerlatizes, z. B. Polyethylacrylat zuzusetzen. Der erhöhte Anteil an blauem Licht kann durch geeignete Gelbfilterschichten abgefangen werden, oder bei geeignetem Schichtaufbau des farbfotografischen Materials kann auch auf die Gelbfilterschicht verzichtet werden.

In den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Materialien können die hydrophilen Kolloidschichten wasserlösliche Farbstoffe als Filterfarbstoffe oder zur Verhinderung von Lichthöfen, zur Abstimmung der Empfindlichkeit der Emulsionsschichten oder für andere Zwecke enthalten. Beispiele für solche Farbstoffe sind Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyanin- und Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Besonders vorteilhaft sind Oxonolfarbstoffe, Hemioxonole und Merocyaninfarbstoffe (Research Disclosure Bd. 176, Dez. 1978, Nr. 17643, Seite 23 ff.). In den einzelnen Schichten und/oder Zwischenschichten können UV-Absorber oder Weißtöner eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien lassen sich zur Erzeugung von Farbbildern durch selektive Zerstörung oder selektive Bildung von Farbstoffen verwenden. So können die Materialien z. B. zur Herstellung von Farbstoffbildern bei Verwendung von Entwicklern, die z. B. Farbkuppler freisetzen, angewandt werden. Bei Verwendung von Farbkupplern zur Erzeugung der Farbbilder enthält der Entwickler eine Farbentwicklersubstanz, z. B. ein aromatisches Amin, das in seiner oxidierten Form mit dem Kuppler unter Erzeugung eines Bildfarbstoffes zu kuppeln vermag.

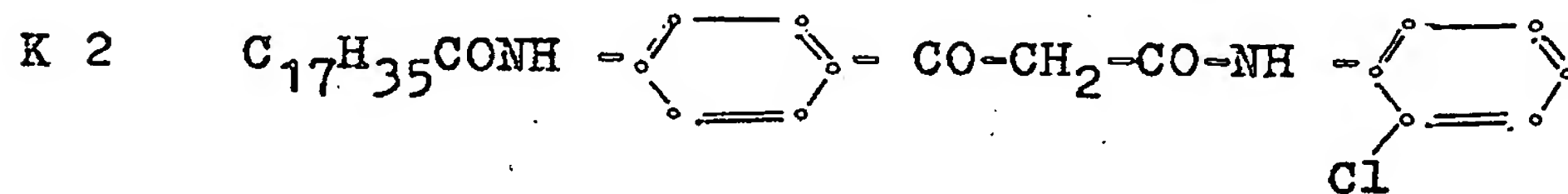
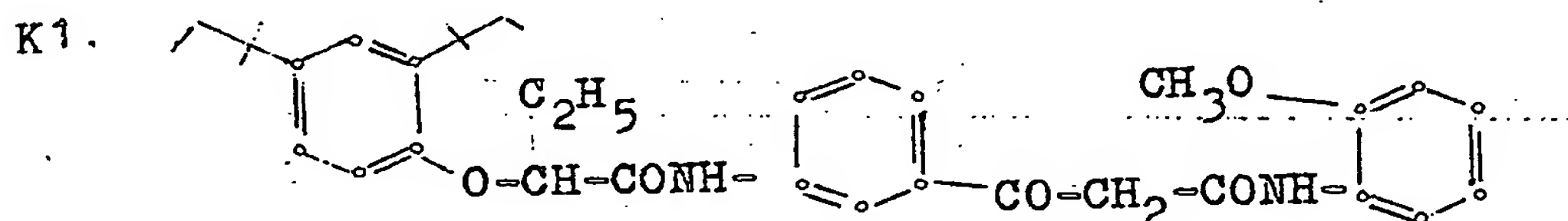
Die Kuppler können auch in üblicher Weise einem fotografischen Material selbst einverleibt werden. Einmal in Form hydrophiler Kuppler, vorzugsweise aber als hydrophobe Kuppler in dispergierter Form. Die Dispergierung erfolgt dabei z. B. mit einem niedrig und hochsiedenden Lösungsmittel unter Zuhilfenahme von Netzmitteln, z. B. Alkyl-naphthyl- oder Alkylphenylsulfonaten oder mit Polymeren.

Die Farbkuppler können dabei in verschiedenen Mengen zur Erzielung unterschiedlicher fotografischer Effekte eingesetzt werden. Beispielsweise läßt sich die Farbkupplerkonzentration im Verhältnis zum Silberauftrag auf durchschnittliche bis vergleichsweise geringe Werte für empfindliche oder Schichten mittlerer Empfindlichkeit vermindern.

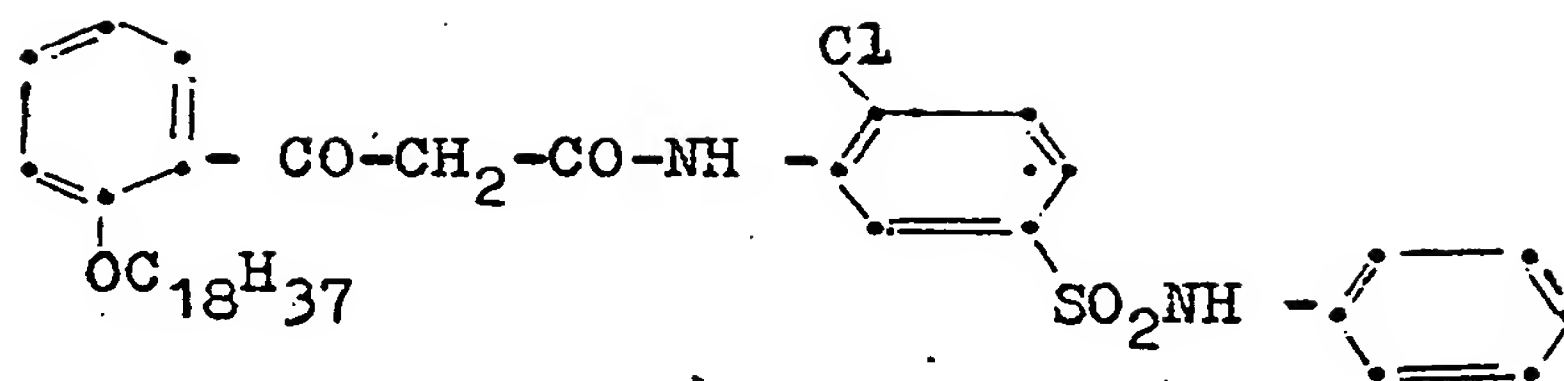
Die Farbstoffe liefernden Kuppler können dabei in bekannter Weise so ausgewählt werden, daß subtraktive gelbe, purpurne und blaugrüne Bildfarbstoffe gebildet werden.

Eine umfangreiche Übersicht von in den erfindungsgemäßen Materialien verwendeten Farbkupplern ist z. B. in „Research Disclosure“, Bd. 176, Dez. 1978, Nr. 17643 angegeben.

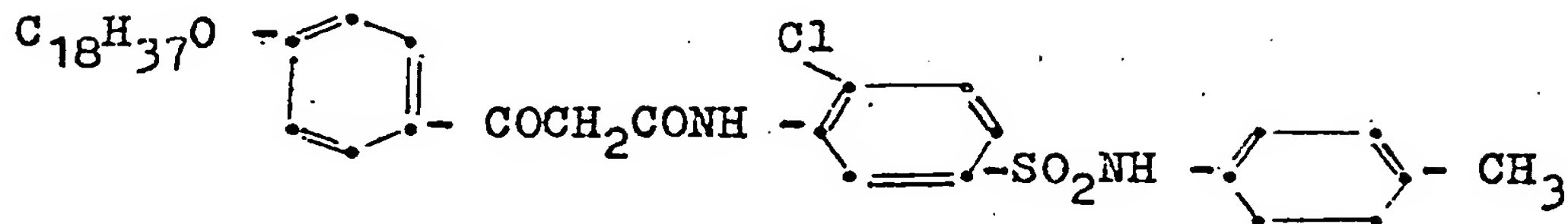
Beispiele für einsetzbare Farbkuppler sind:



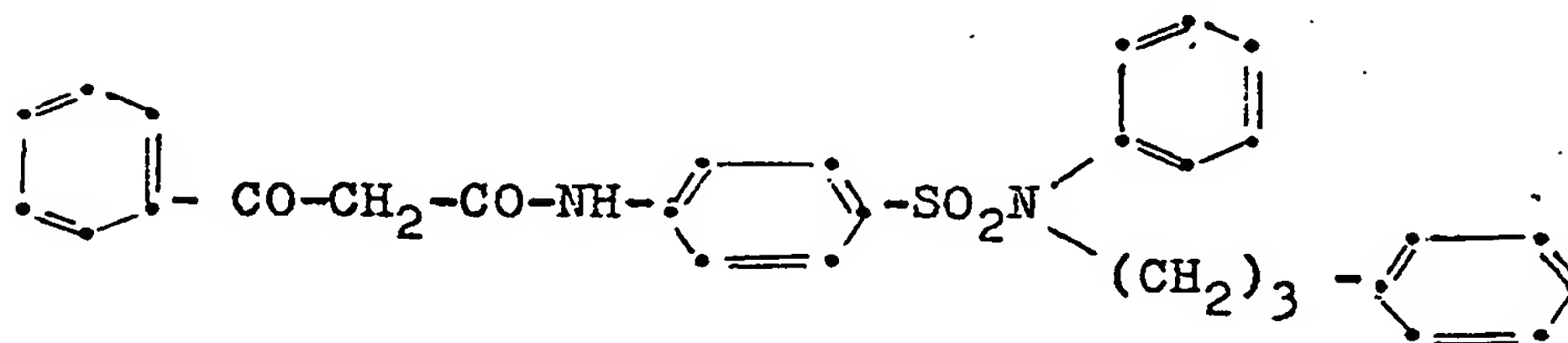
K 3



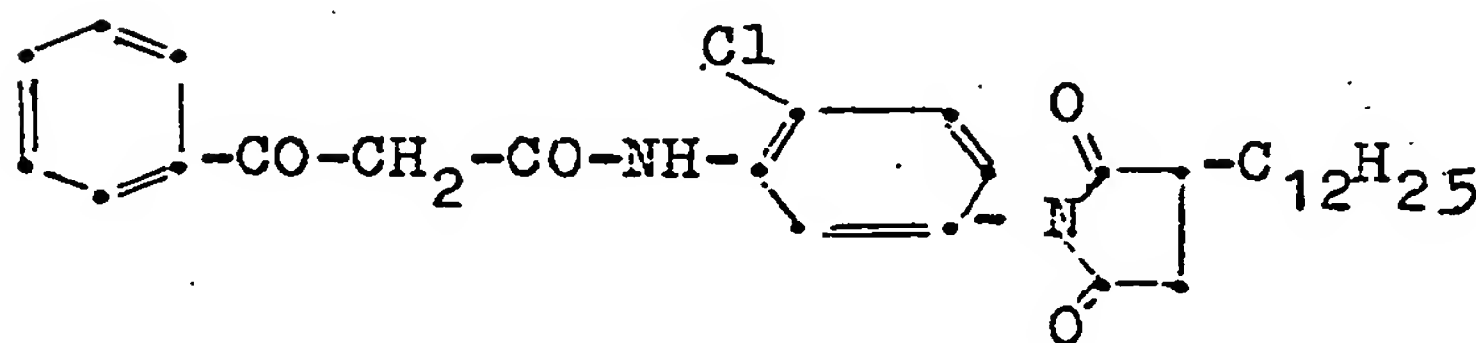
K 4



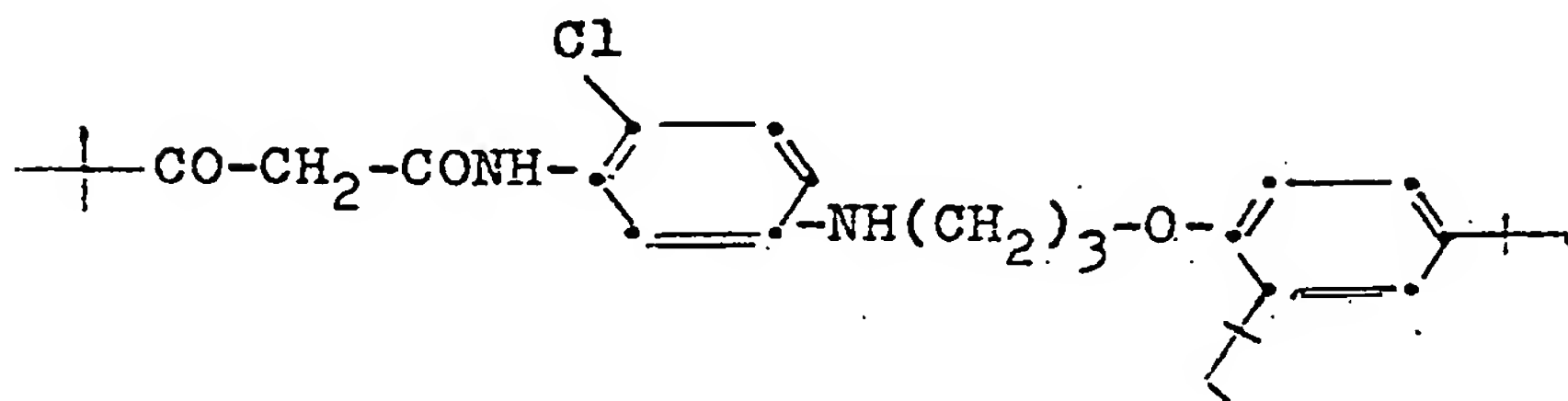
K 5



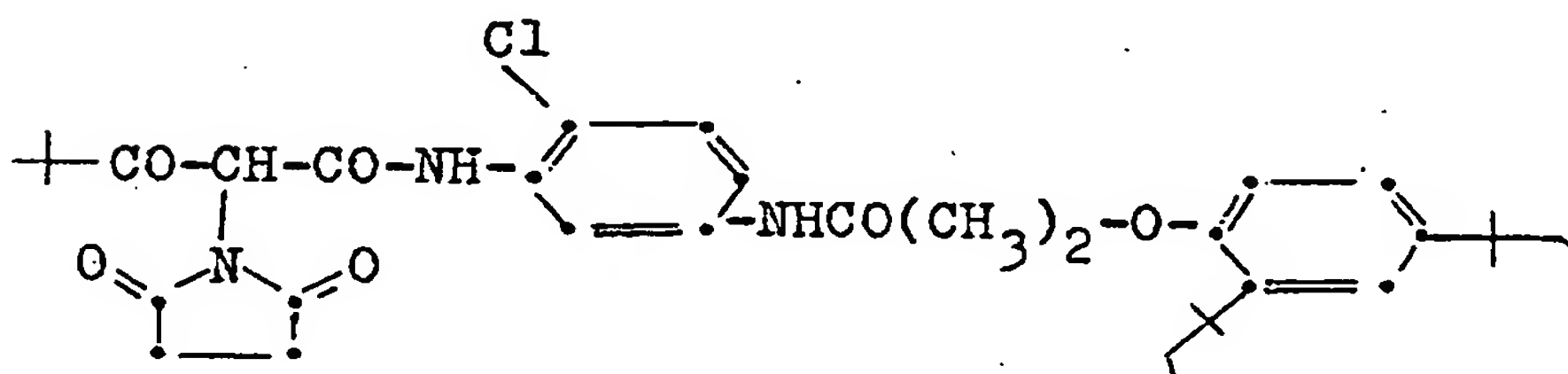
K 6

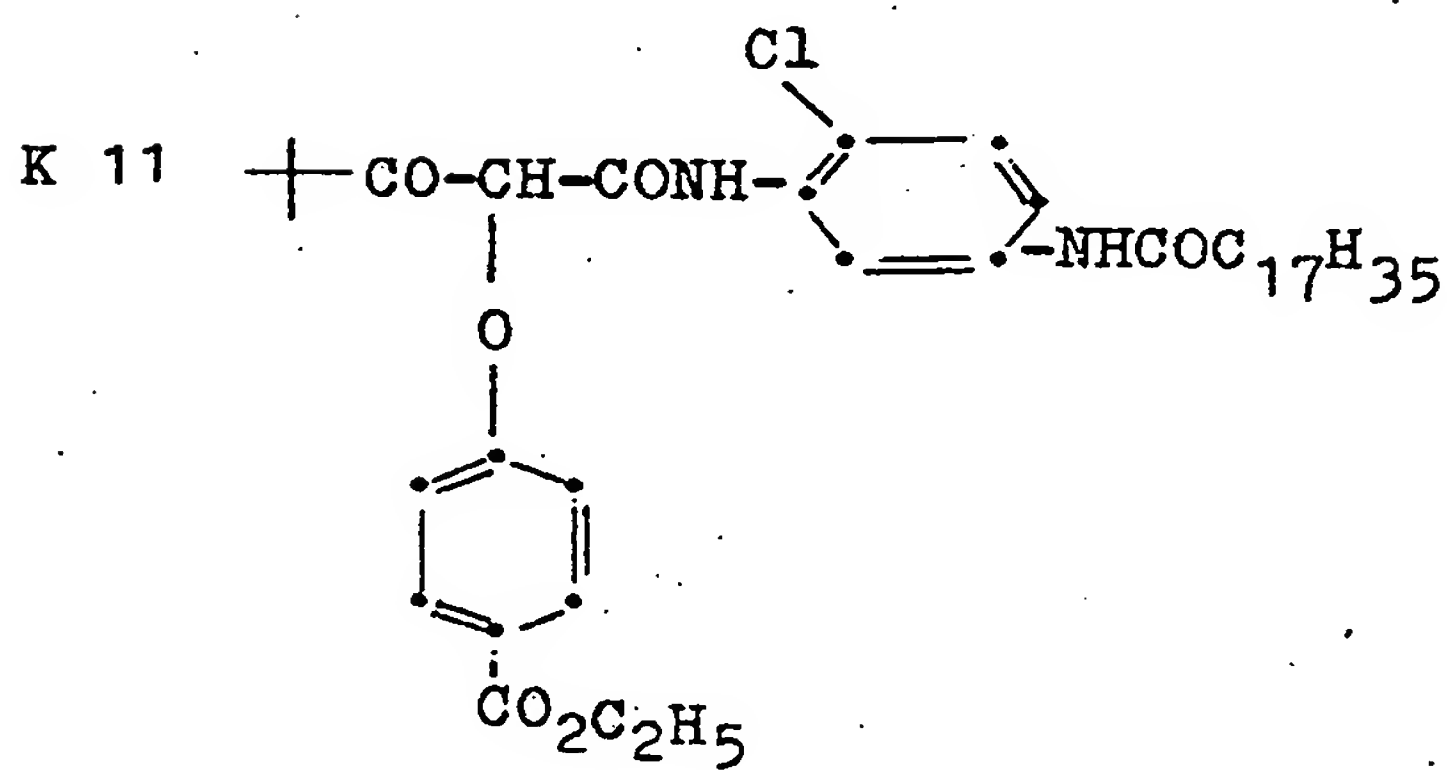
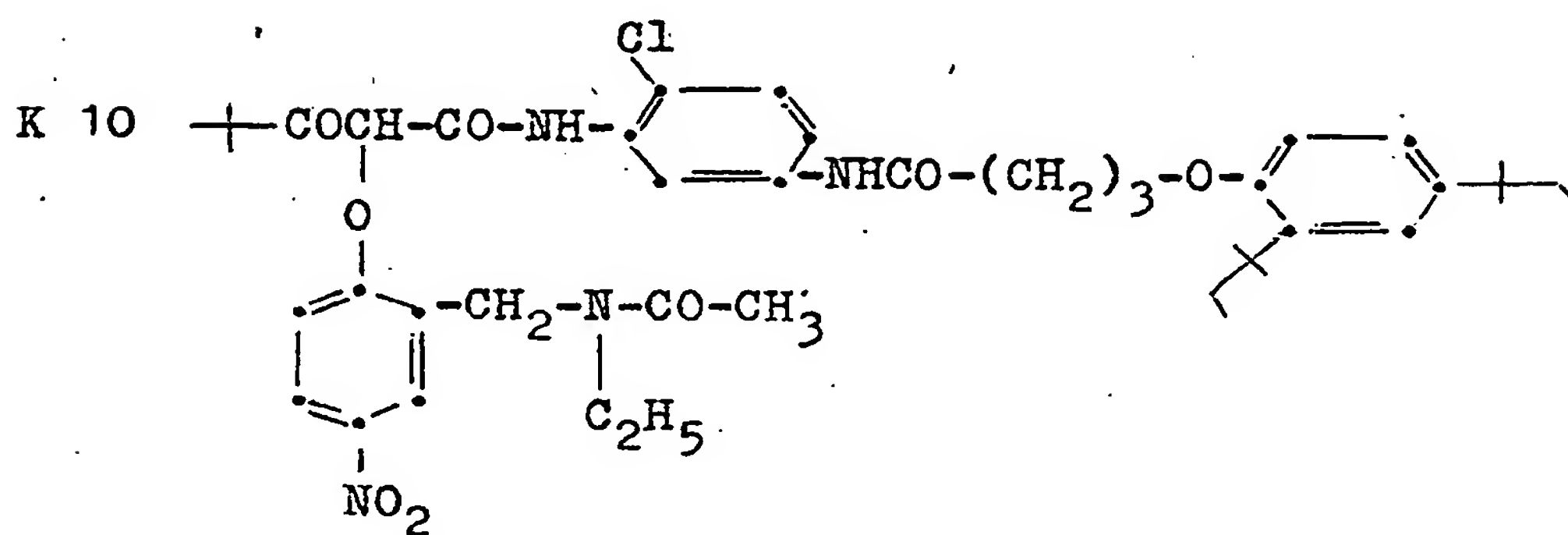
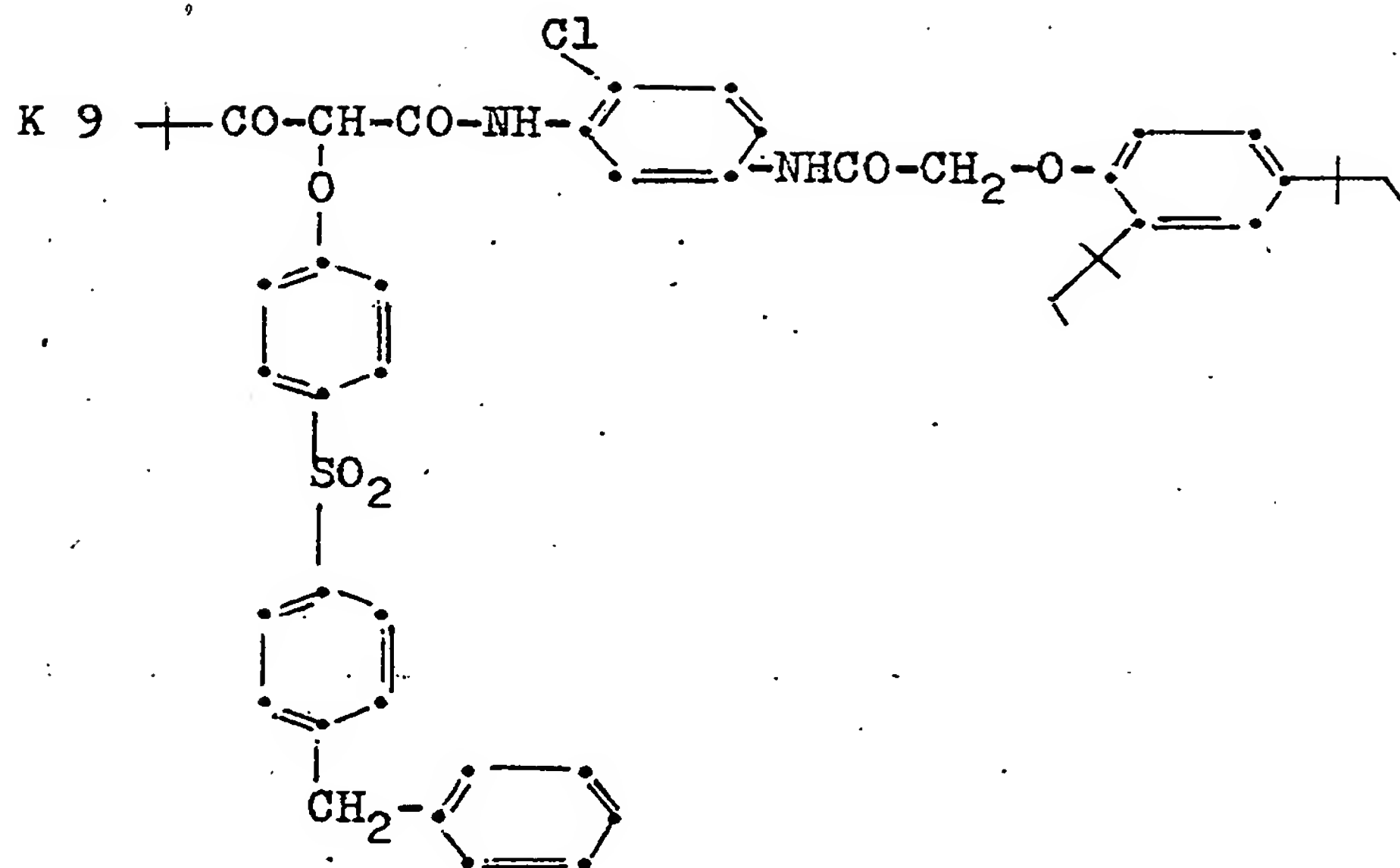


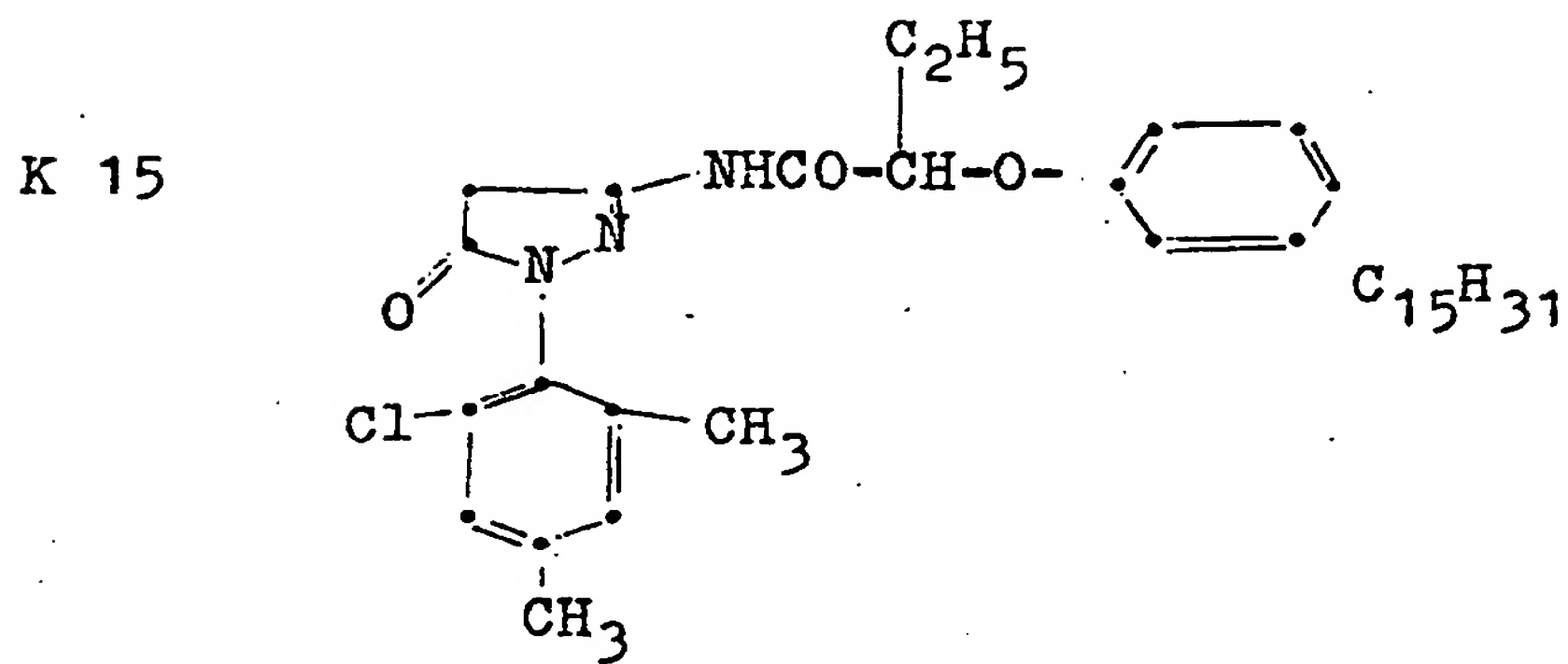
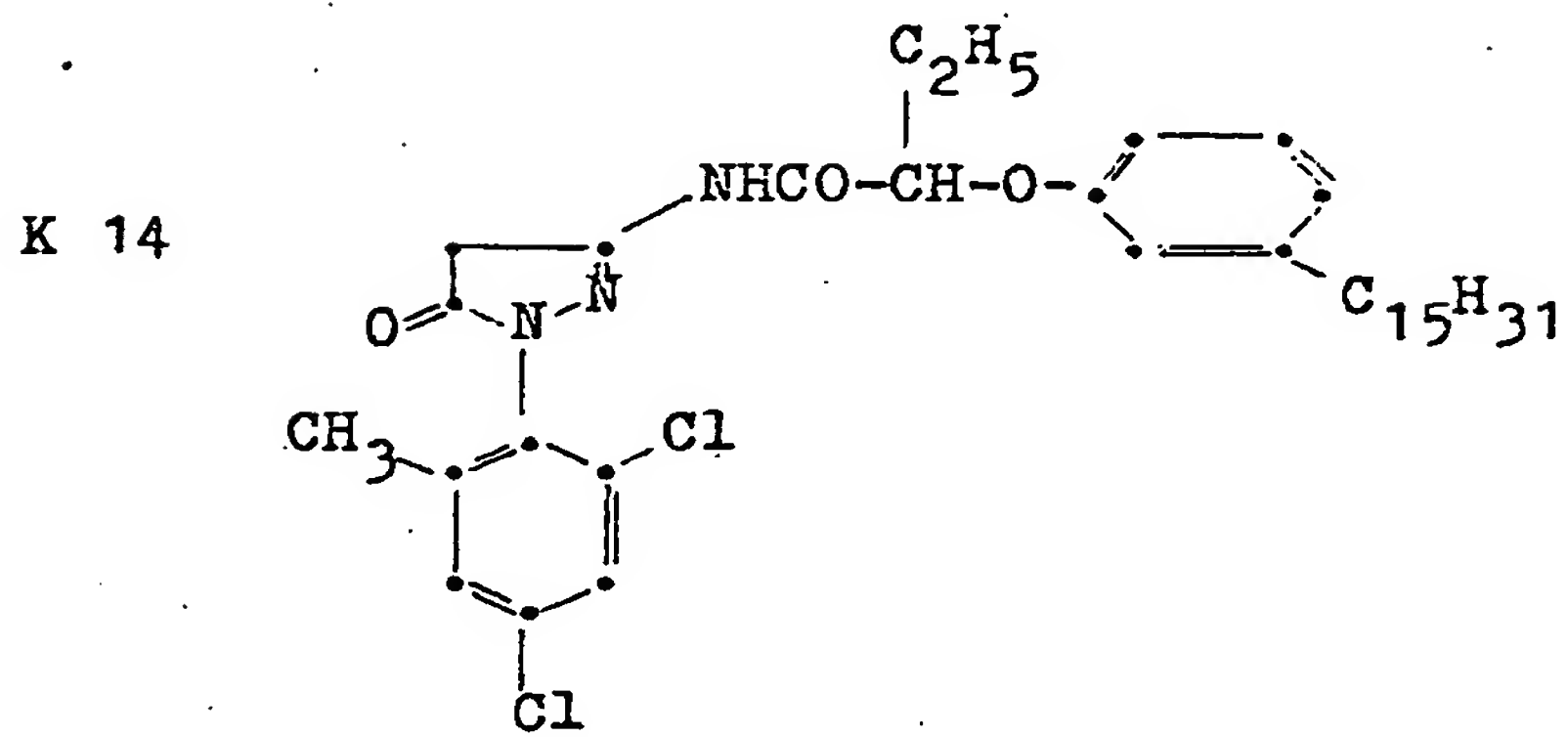
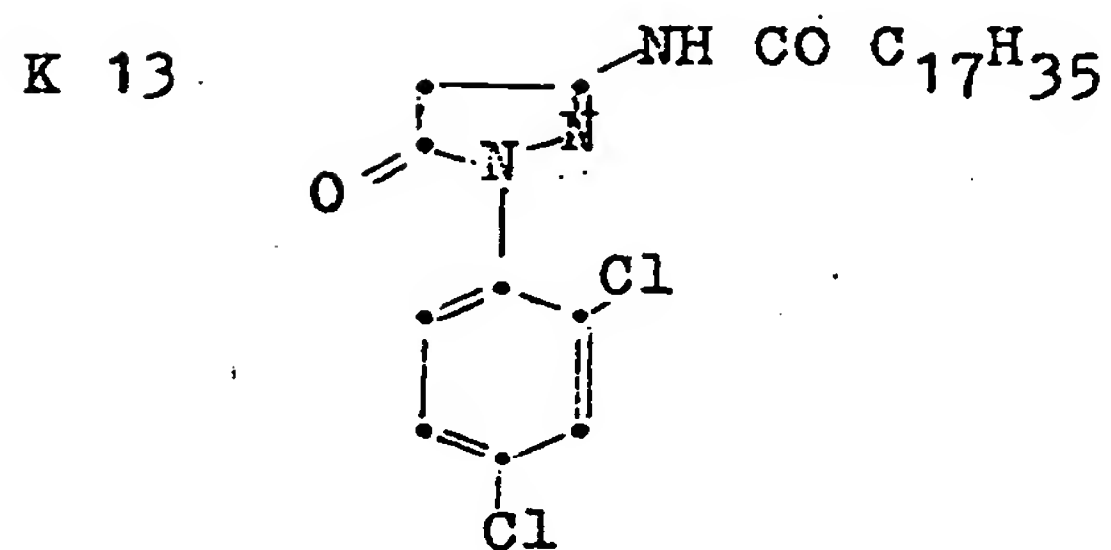
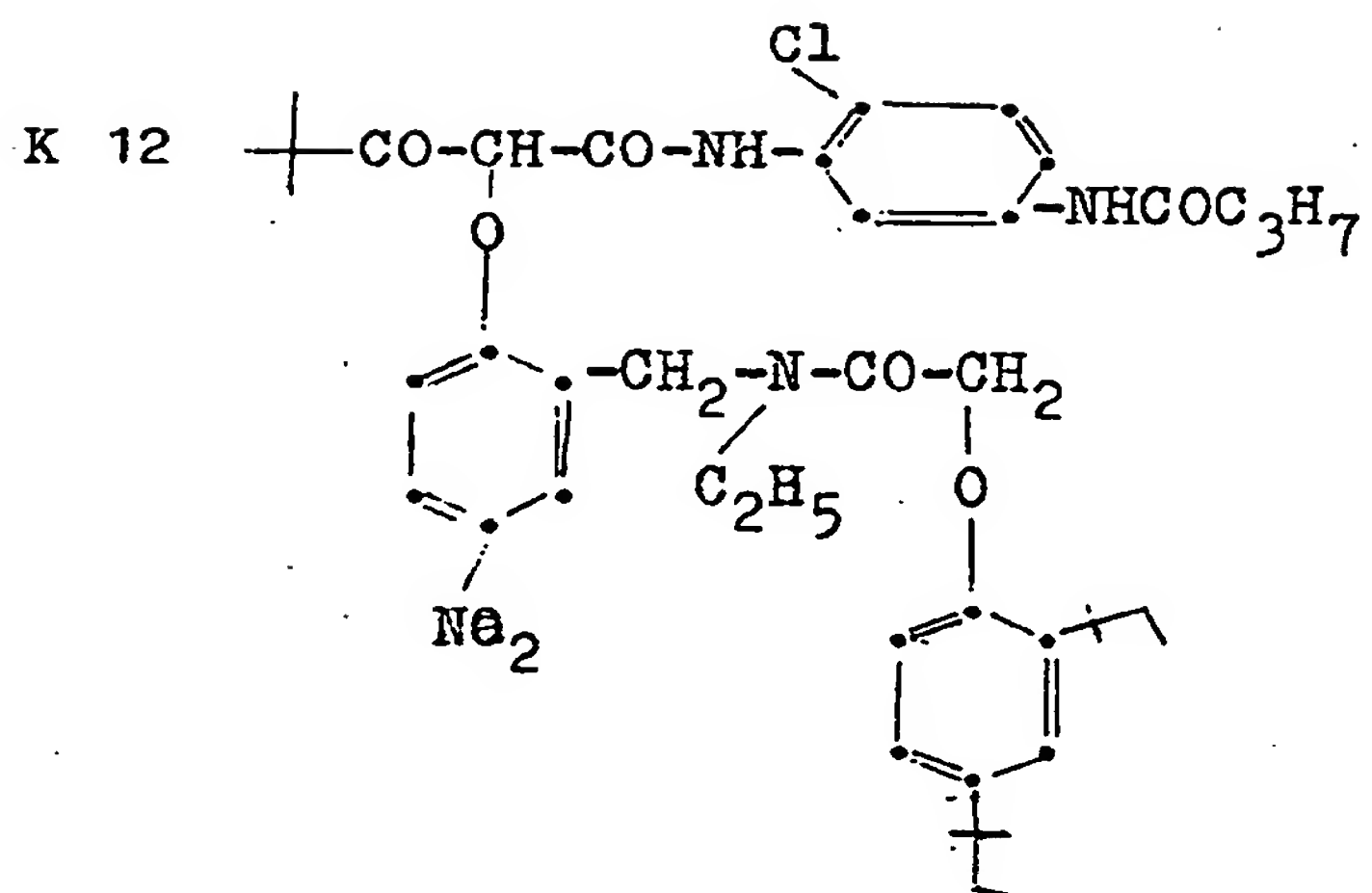
K 7



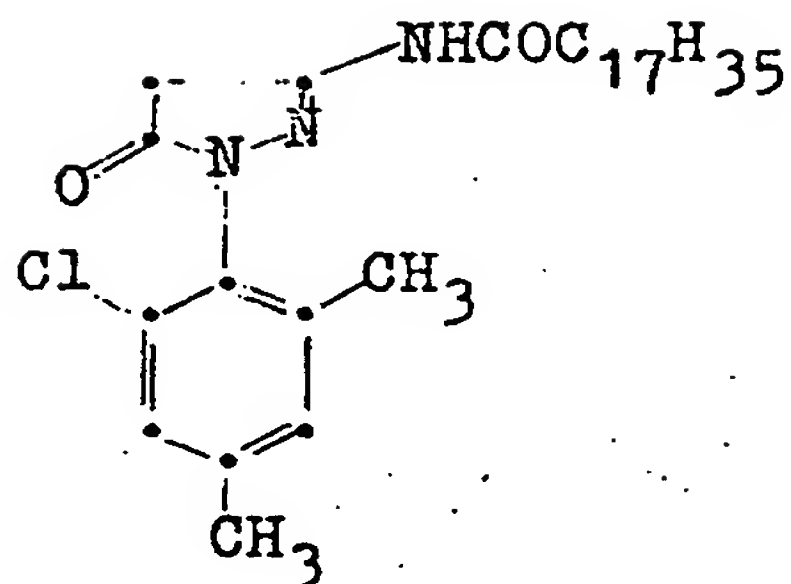
K 8



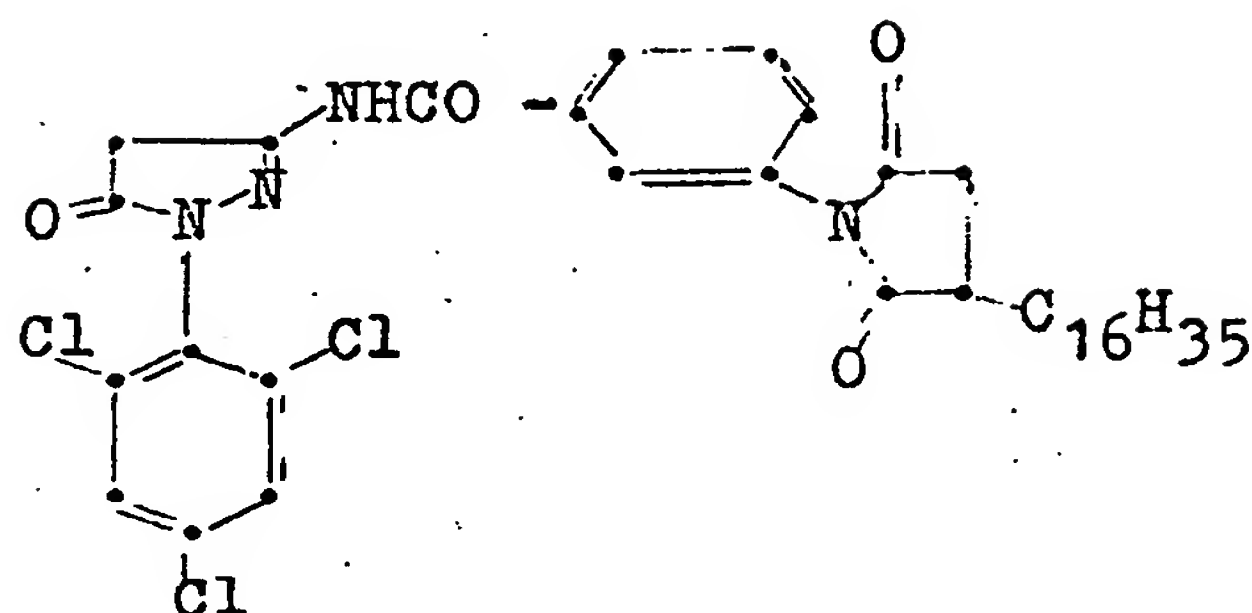




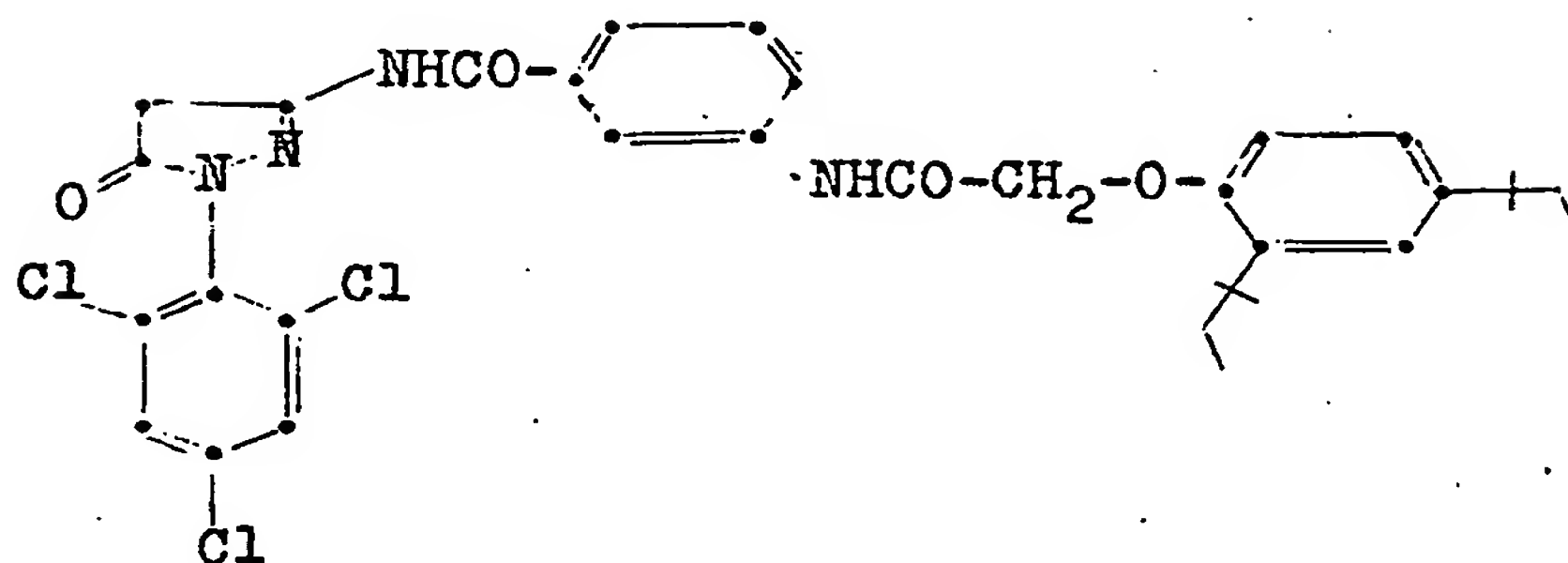
K 16



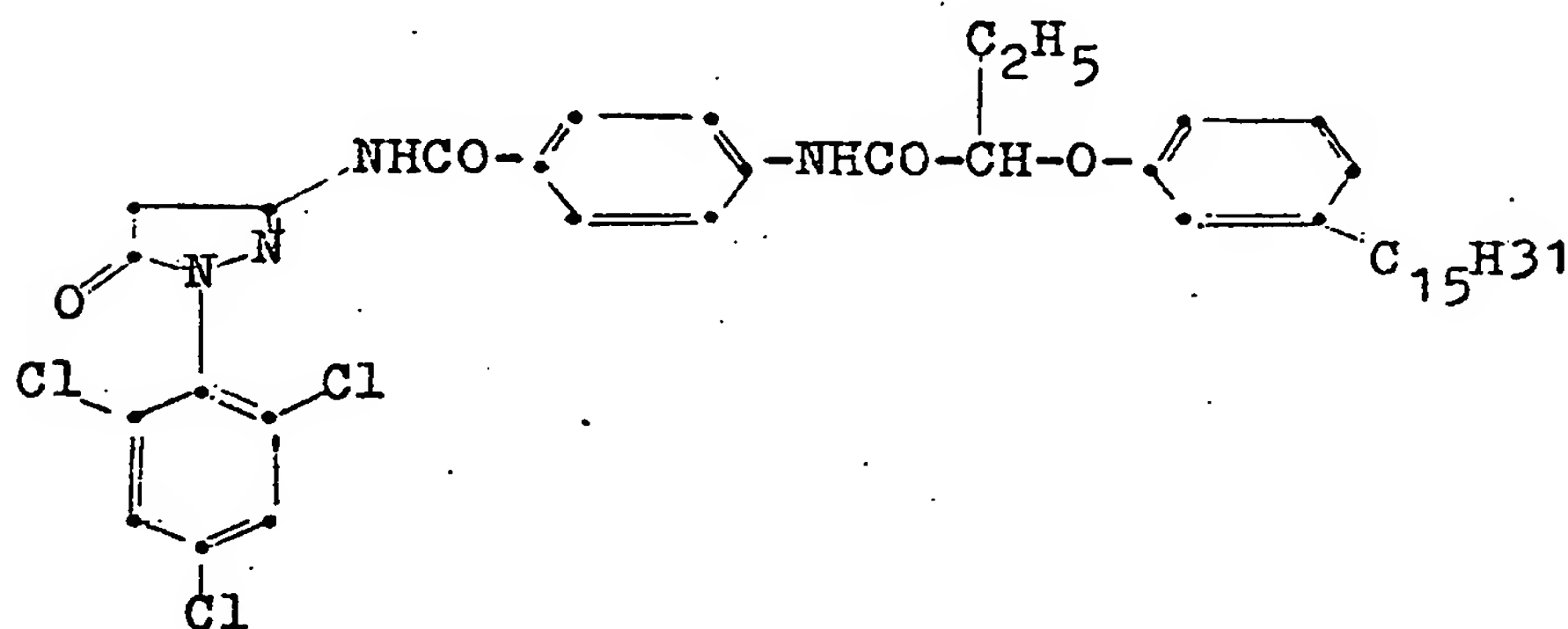
K 17



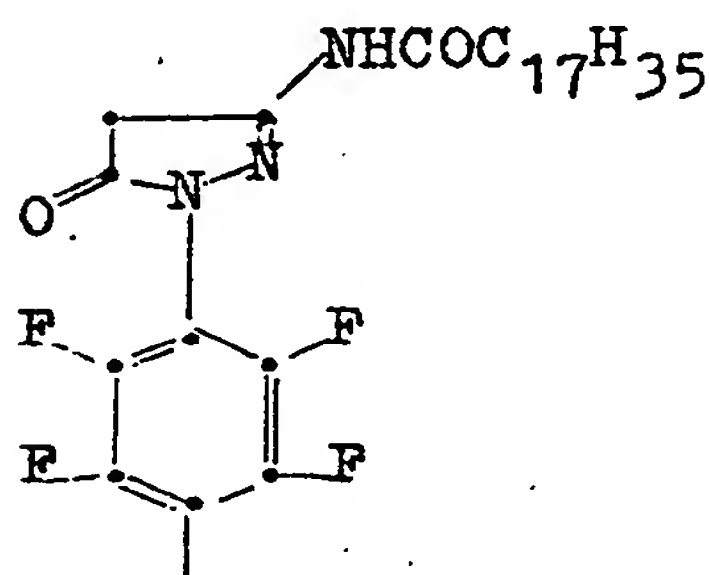
K 18



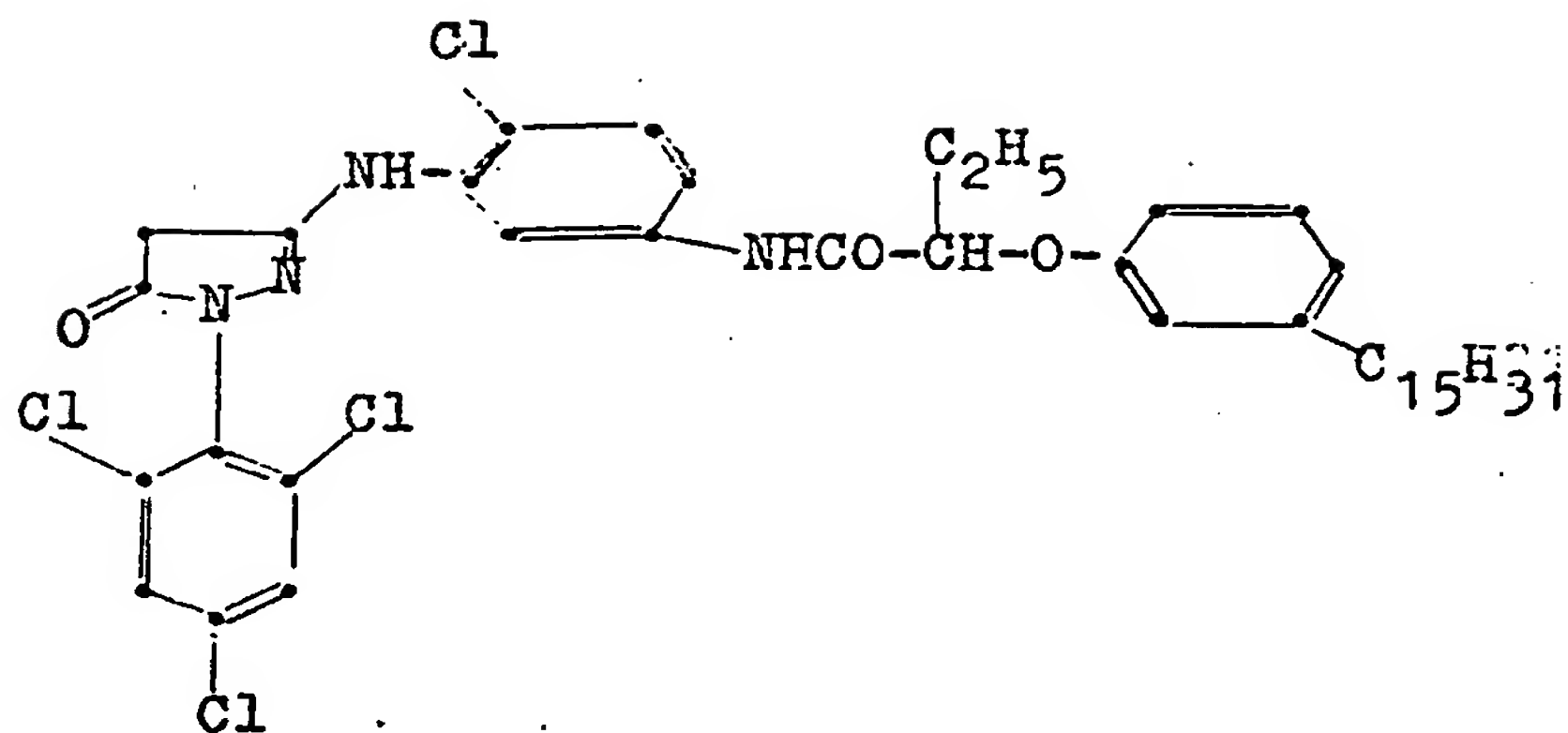
K 19



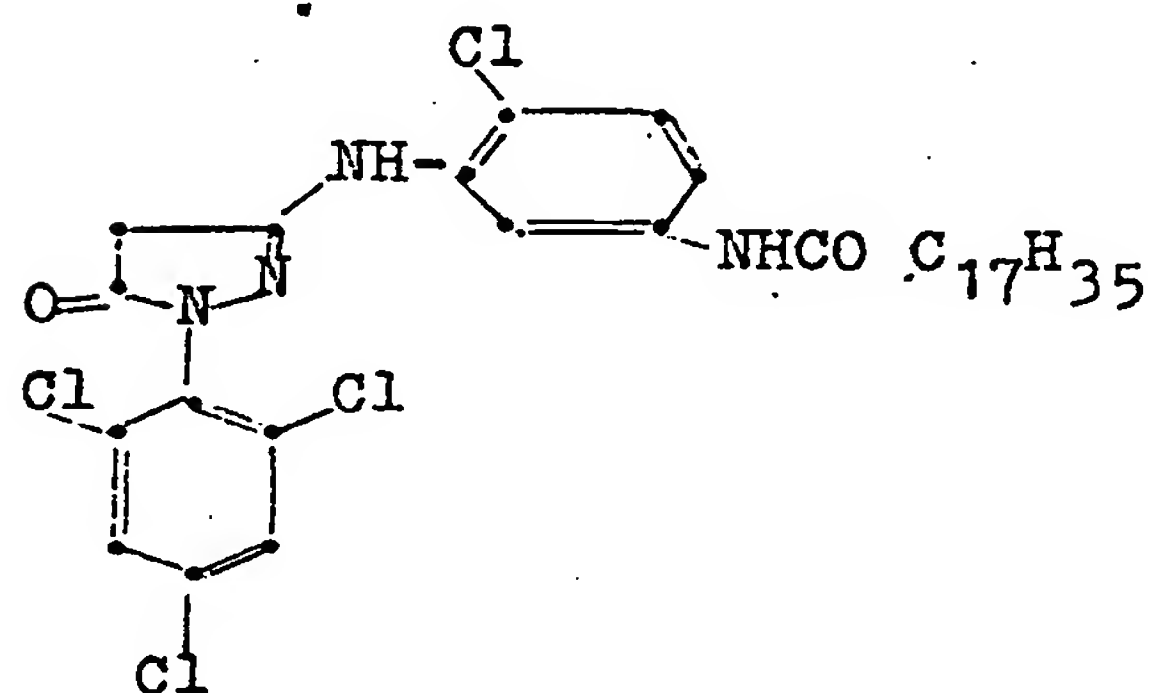
K 20



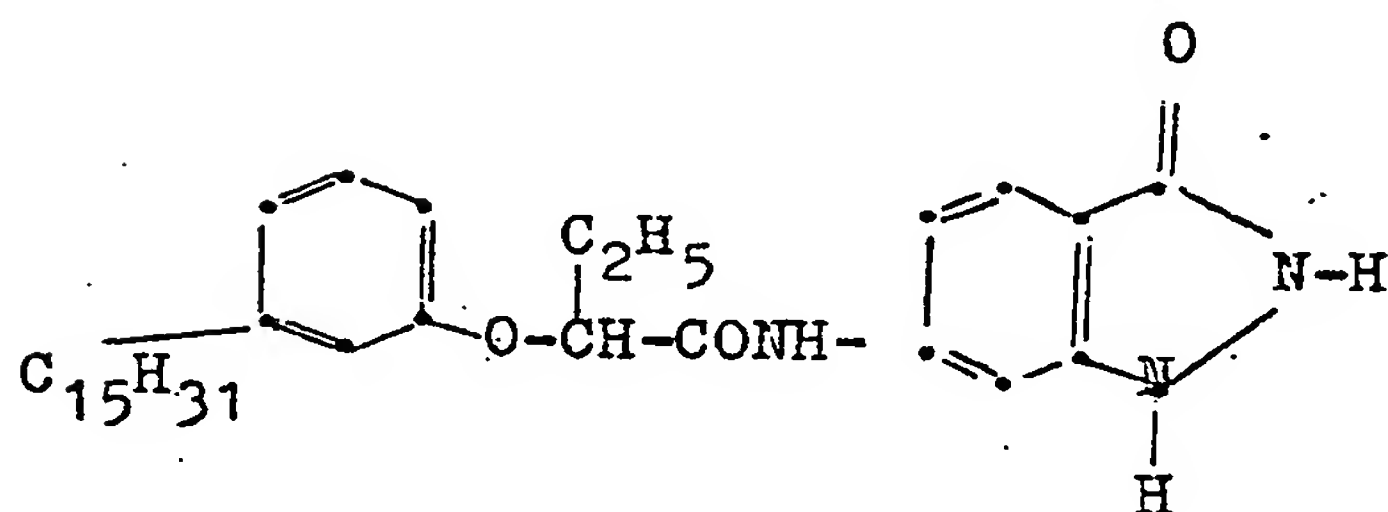
K 21



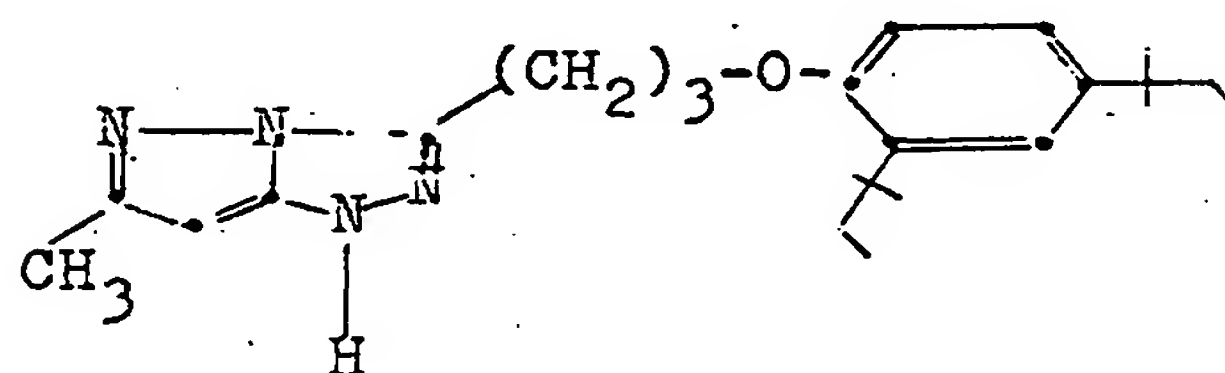
K 22



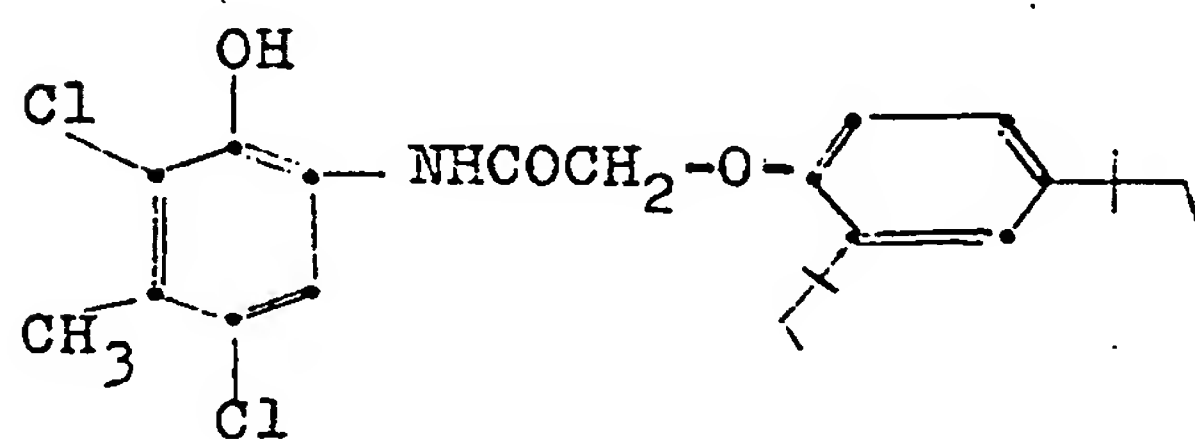
K 23



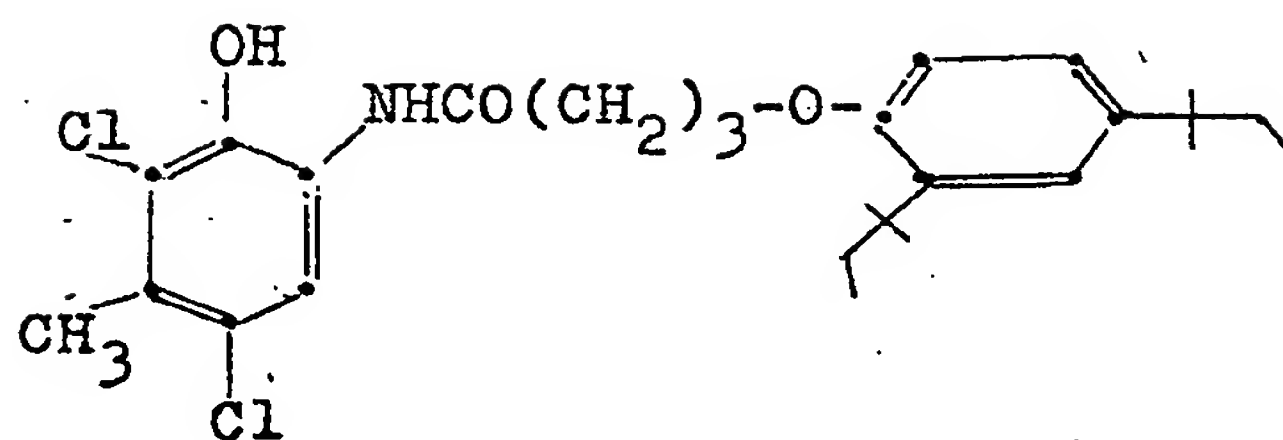
K 24



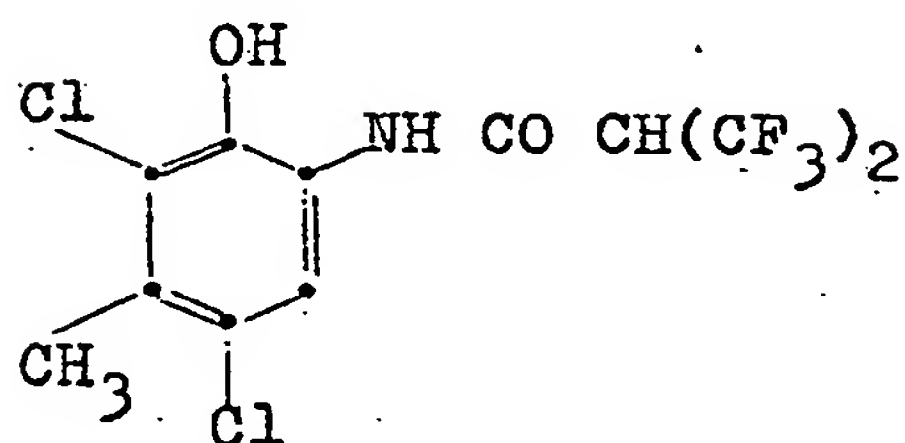
K 25



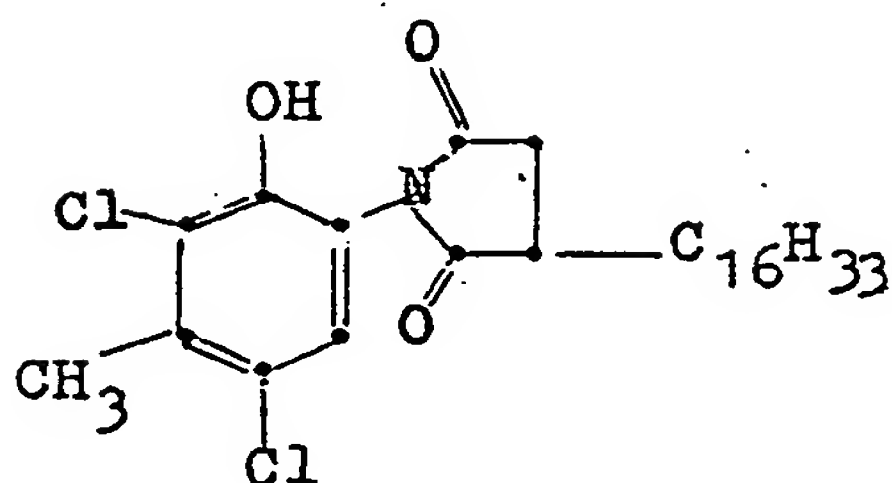
K 26



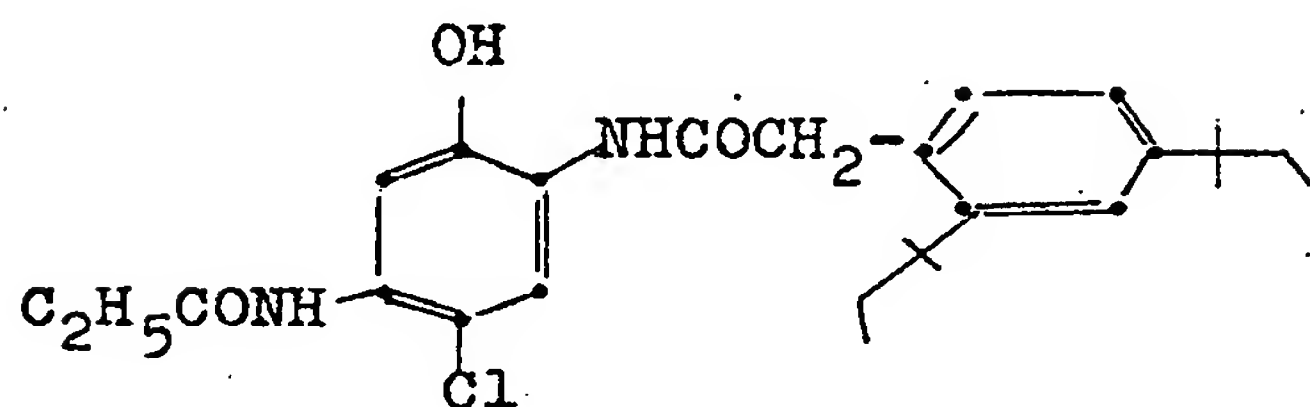
K 27



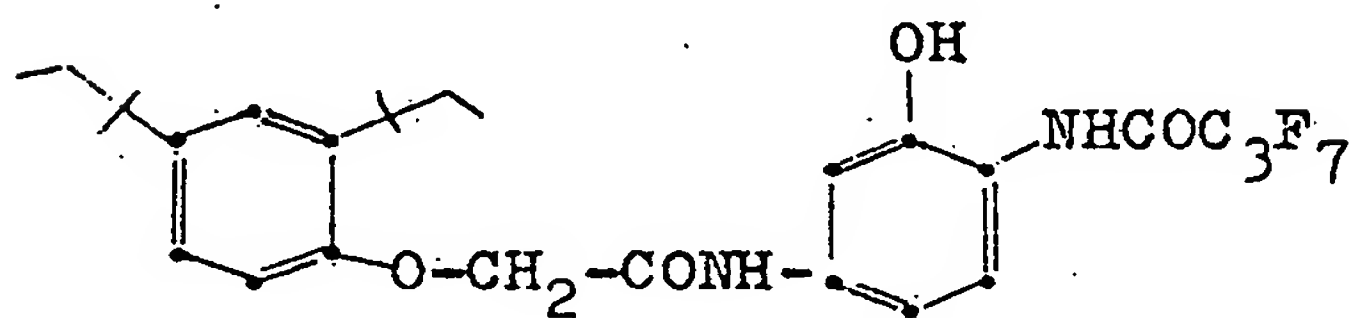
K 28



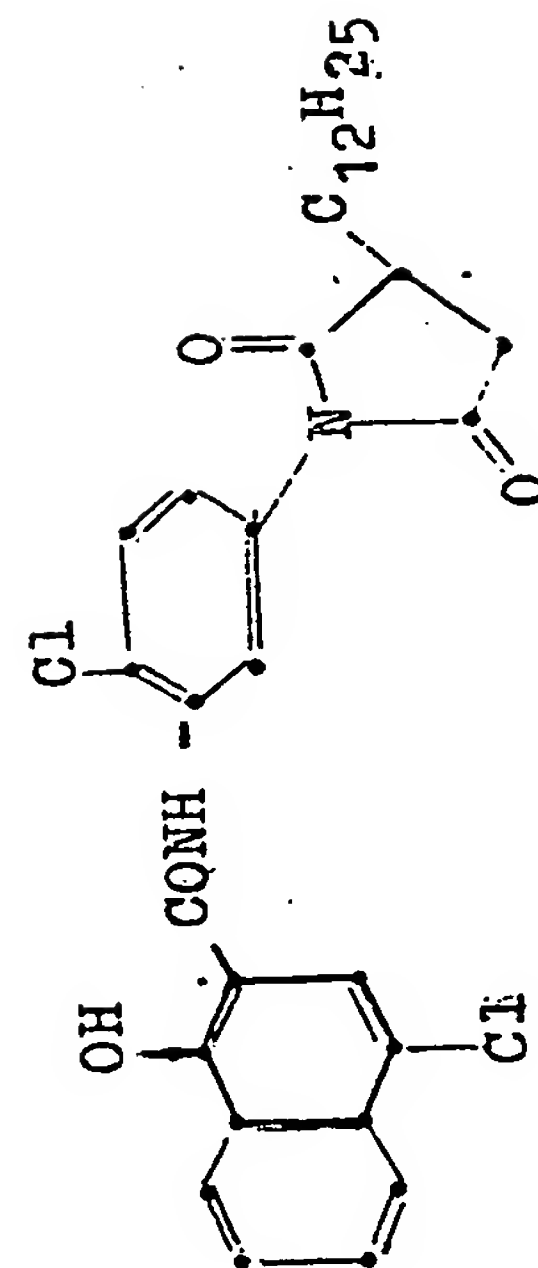
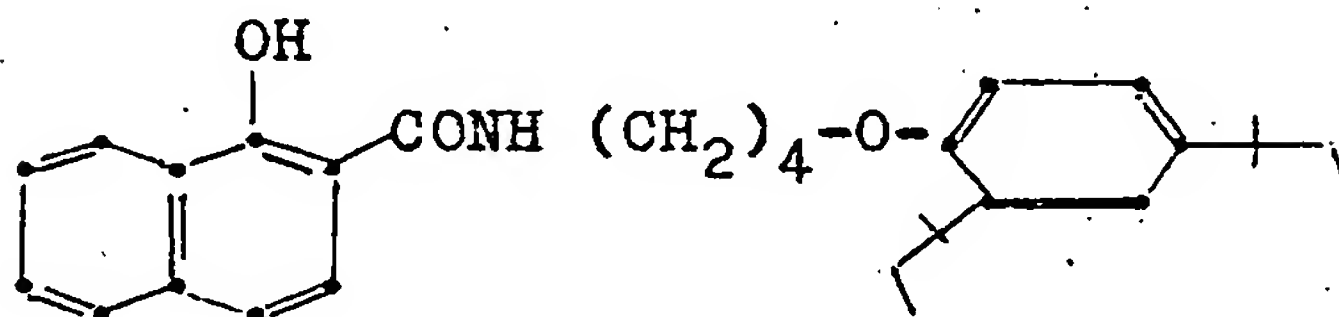
K 29



K 30



K 31



K 32

In vorteilhafter Weise können auch Kuppler eingesetzt werden, die bei der Kupplung Verbindungen freisetzen. So können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien beispielsweise auch Entwicklungsinhibitoren oder Entwicklungsbeschleuniger freisetzende Kuppler enthalten, die in vielen Literaturstellen beschrieben sind (s. o.). Auch kann das Aufzeichnungsmaterial Verbindungen enthalten, die selbst keine Farbstoffe liefern, jedoch durch Kupplung die verschiedensten Verbindungen freizusetzen vermögen, die fotografisch wirksam sind. Diese Verbindungen können auch in Zwischen- oder Deckschichten eingesetzt werden oder zur Steuerung der Wirkung von fotografisch wirksamen Resten Lippmann-Emulsionen enthalten. Die Silberhalogenidemulsion kann in üblicher Weise gehärtet werden. Beispiele von für diesen Zweck verwendbaren Härtungsmitteln sind Aldehydverbindungen und deren Derivate, z. B. Formaldehyd und N-Methylolverbindungen, Ketonverbindungen, 2-Hydroxy-2,6-dichlor-5-triazin, Verbindungen mit reaktionsfähigen Doppelbindungen, Divinylsulfone, Diacrylamide und dgl., Isoxazolverbindungen, Epoxyverbindungen und N-Carbamoylsalze sowie anorganische Härtungsmittel. Beispiele dafür sind in Research Disclosure Bd. 176, Dez. 1978, Nr. 17643.

Die Silberhalogenidmaterialien gemäß der Erfindung werden auf einen Träger aufgebracht. Geeignete Träger sind Celluloseacetat- oder Polyethylenterephthalatunterlagen, Glasplatten und Papiere, die Baryt- oder Polymerüberzüge haben können. Der Silberauftrag kann zwischen 0,4 und 12 g Silber pro m² betragen.

Zur bildmäßigen Entwicklung des lichtempfindlichen farbfotografischen Materials wird ein zur Reduktion von Silberhalogenidkörnern zu Silber geeigneter Entwickler verwendet. Für die Schwarz-Weiß-Entwicklung werden z. B. Polyhydroxybenzene wie Hydrochinon, 1-Phenylpyrazolidon-3, N-Alkylaminophenole oder Gemische dieser Verbindungen verwendet. Zur Farbentwicklung sind 4-Amino-N,N-dialkylaniline und andere Derivate des p-Phenylendiamins besonders geeignet, s. auch J. Am. Soc. 71, Seite 3100 ff. Die Materialien werden bei gewöhnlicher Temperatur vorteilhaft bei 30° bis 60°C entwickelt.

Geeignete Verfahren zur Entwicklung sind z. B. in der US-PS 3695883, GB-PS 1203316 und W. Walther „Fotografische Verfahren mit Silberhalogeniden“, VEB Fotokinoverlag Leipzig, 1983, Seite 148 ff., angegeben.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1

Synthese von 1-Benzyl-1,2,4-triazolium-4-carbamoylimid (Nr. 8)

33,6 g 4-Amino-1,2,4-triazol (0,2 Mol) und 18,0 g Harnstoff werden 3 Std. bei 160°C gehalten und dann mit 150 ml Ethanol ausgekocht (H. G. O. Becker u. a. J. prakt. Chem. 313, 795 (1971)).

Fp.: 198,5–210°C Ausbeute: 48,5 g

Das erhaltene Produkt wird mit 64,6 g Benzylbromid und 300 ml Ethanol 2 Std. am Rückfluß gehalten, unter Rühren abgekühlt und abgesaugt. Danach trägt man das Produkt in 100 ml Wasser ein, stellt mit 40%iger Natronlauge pH-Wert 8,5 ein. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Fp.: 169–173°C Ausbeute: 24,7 g

Beispiel 2

Synthese von 1-Benzyl-1,2,4-triazolium-4-benzoylimid (Nr. 10)

33,6 g 4-Amino-1,2,4-triazol (0,2 Mol) werden mit Benzoylchlorid und anschließend mit Benzylchlorid umgesetzt und neutralisiert. (H. G. O. Becker u. a. J. prakt. Chem. 311, 897 [1969]).

Fp.: 164–166°C Ausbeute: 18,6 g

Beispiel 3

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 1,4,5-substituierten 1-Yliden-pyrazolid-(3)on-azomethinimin

Es werden jeweils 0,2 Mol des entsprechenden Pyrazolid-3-ons (H. Dorn, A. Zubeck, Z. Chem. 7, 150 [1967]), mit 0,21 Mol der jeweiligen Carbonylverbindung in einem alkoholischen oder aromatischen Lösungsmittel umgesetzt, dabei wird 0,5 bis 2 Std. in der Siedehitze gearbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wird unter Abkühlen kristallisiert oder durch Zugabe geeigneter Lösungsmittel, z. B. Ether, ausgefällt und gewaschen. Üblicherweise wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert (H. Dorn, A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 [1968], G. Geissler, G. Tomaschewski u. a. Z. Chem. 21, 356 [1981] und dort zitierte Literatur).

s-(p-Anisilyden)-pyrazolid-3-on-azomethinimin (Nr. 16).

Carbonylverbindung: Anisaldehyd

Pyrazolid-3-on: Pyrazolid-3-on

Lösungsmittel: 5 ml Methanol

Fp.: 188–189°C (Ethanol) Ausbeute: 70%

1-(p-Anisilyden)-4-methylpyrazolid-3-on-azomethinimin (Nr. 19) Carbonylverbindung: Anisaldehyd

Pyrazolid-3-on: 4-Methylpyrazolid-3-on

Lösungsmittel: 150 ml Benzen

Fp.: 122–124°C (Toluen) Ausbeute: 67,8%

1-Benzyliden-pyrazolid-3-on-azomethinimin (Nr. 15)

Carbonylverbindung: Benzaldehyd

Pyrazolid-3-on: Pyrazolid-3-on

Lösungsmittel: 150 ml Toluen

Fp.: 206–208°C (Ethanol) Ausbeute: 72%

1-Anisilyden-5,5-dimethylpyrazolid-3-on-azomethinimin (Nr. 22)

Carbonylverbindung: Anisaldehyd

Pyrazolid-3-on: 5,5-Dimethylpyrazolid-3-on

Lösungsmittel: 150 ml Toluen

Fp.: 197–200°C (Benzen) Ausbeute: 58%

1-Anisilyden-5-phenylpyrazolid-3-on-azomethinimin (Nr. 21)

Carbonylverbindung: Anisaldehyd
 Pyrazolid-3-on: 5-Phenylpyrazolid-3-on
 Lösungsmittel: Benzen
 Fp.: 213–216°C (Acetonitril) Ausbeute: 42 %
 1-Cyclohexyliden-pyrazolid-3-on-azomethinimin (Nr. 24)
 Carbonylverbindung: Cyclohexanon
 Pyrazolid-3-on: Pyrazolid-3-on
 Lösungsmittel: ohne
 Fp.: 158–160°C (Acetonitril) Ausbeute: 58 %

Beispiel 4

Synthese von 1-Benzyl-1,2,4-triazolium-diethoxycarbonylmethylid (Nr. 1)
 54g Brommalonsäurediethylester und 31,4g 1-Benzyl-1,2,4-triazol werden in 250ml Ethanol 4 Std. am Rückfluß gekocht. Das Ethanol wird im Vakuum abgezogen, die noch heiße zähe Masse in 150ml Wasser gelöst, mit 40%iger Natronlauge unter Kühlen pH-Wert 8,5 eingestellt, mit 250ml Chloroform aufgenommen und daraus das Methylid mit 500ml Petrolether ausgefällt. Es wird aus Aceton umkristallisiert.
 Fp.: 184–186°C Ausbeute: 32 %

Beispiel 5

Synthese von Pyridinium-cyanethoxycarbonyl-methylid (Nr. 5)
 Entsprechend der Vorschrift von F. Kröhnke, Ber. dt. chem. Ges. 72, 83 (1939) werden 8g Brom, 9ml Pyridin, 5,7g Cyanessigsäureethylester umgesetzt.
 Fp.: 111–113°C (Oktan/Ethanol) Ausbeute: 32 %

Beispiel 6

Synthese von 1-Benzyl-1,2,4-triazolium-dibenzoylmethylid (Nr. 2)
 0,05 Mol 1-Benzyl-1,2,4-triazoliumbenzoylmethylid werden in 200ml Wasser gegeben und mit 0,055 Mol Benzoylchlorid in 100ml Chloroform gerührt. Nach 20 Min. wird mit Kaliumcarbonatlösung versetzt und das Produkt mit 400ml Petrolether ausgefällt.
 Fp.: 181–183°C (Aceton) Ausbeute: 16g

Beispiel 7

Mehrschichtmaterial 1 (Vergleichsmaterial — Typ)

Auf einen Cellulosetriacetatfilmträger werden folgende Schichten aufgetragen:

1. Schicht: Lichthofschuttschicht
 Eine Gelatineschicht (3 μ m), die kolloidales Silber (300 mg/m²) enthält.
2. Schicht: Rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht (1,5g Ag/m²)
 eine hochempfindliche goldgereifte Silberbromidiodidammoniakemulsion (Iodidgehalt 5 Mol-%) mit einem Silbergehalt von 43g pro kg Emulsion und einem mittleren Korndurchmesser von 0,9 μ m wird mit $3,7 \cdot 10^{-4}$ Mol 3-Ethyl-3'-sulfoethyl-5,5'-dimethyl-9-ethyl-benzthiotrimethincyaninbetain pro Mol Silber sensibilisiert. Der Schicht werden noch Netzmittel, Stabilisatoren und Klarhalter zugesetzt. Als Kuppler wird K-31, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-[(di-t-amylphenoxy)-butyl]-amid mit 0,62 Mol/Mol Silber eingesetzt.
3. Schicht: Gelatinehaltige Härtungsüberzugsschicht.

Mehrschichtmaterial 2

Das Material 2 entspricht dem Mehrschichtmaterial 1, enthält jedoch zusätzlich in der 2. Schicht 10 mM/kg Emulsion Verbindung 16.

Mehrschichtmaterial 3

Das Material 3 entspricht dem Mehrschichtmaterial 1, enthält jedoch zusätzlich in der 2. Schicht 20 mM/kg Emulsion Verbindung 16.

Mehrschichtmaterial 4

Das Material 4 entspricht dem Mehrschichtmaterial 1, enthält jedoch zusätzlich in der 2. Schicht 10 mM/kg Emulsion Verbindung 14 (1-[p-Toluidyliden)-pyrazolid-3-on-azomethinimin. Die Mehrschichtmaterialien werden mit Kunstlicht (3040 K) 0,037 s mit 10250 Lux belichtet und wie folgt verarbeitet:

Verarbeitung	Zeit	Temperatur
Farbentwicklung	3'15"	38°C
Bleichen	4'20"	38°C
Wässern	1'05"	38°C
Fixieren	4'20"	38°C
Wässern	3'15"	38°C
Stabilisieren	1'05"	24°C

Zusammensetzung der Verarbeitungsbäder

Farbentwickler:

Kalkschutz	2,0 g/l
Natriumsulfit	3,8 g/l
Kaliumbromid	1,8 g/l
Kaliumcarbonat	30,0 g/l
Hydroxylaminsulfat	2,0 g/l
Sulfat des 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β-hydroxyethyl)-anilins	4,8 g/l

auf 1000 ml auffüllen, pH = 10,2

Bleichbad

Kaliumbromid	180,0 g/l
Eisessig	5 ml/l
Eisenkomplex des Tetranatrium-ethylendiamintetraacetats	100,0 g/l
Kalkschutz	6,0 g/l
Ammoniak (konz.)	5,0 ml/l

auf 1000 ml auffüllen.

Fixierbad

Kalkschutz	1,5 g/l
Natriumsulfit	16,0 g/l
Natriumthiosulfat-5-hydrat	200 g/l

auf 1000 ml auffüllen.

Stabilisierungsbad

Formalin	5,0 ml/l
Netzmittel	1,0 ml/l

Die nach der Verarbeitung erhaltenen Prüfstreifen werden an einem Densitometer mit Status-M-Filter ausgemessen. Die dabei erhaltenen fotografischen Werte sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Als Gradation wird der mittlere Gradient des Tangens des Anstiegswinkels

$$\bar{g} = \tan \alpha = \frac{D_2 - D_1}{\lg H_2 - \lg H_1}$$

gemessen, wobei der Winkel zwischen einer Parallelen zur Abzissenachse und einer Sehne durch die Punkte

$P_1 = \lg H_1; D_{\min} + 0,30; (D_1)$

$P_2 = \lg H_1 + 1,3; (D_2)$ gegeben ist.

Die Empfindlichkeit wird bei Dichte 0,1 über D_{\min} bestimmt und als Vergleich zum Typ als $\Delta \lg H$ angegeben, wobei positive Werte einen Empfindlichkeitsgewinn bedeuten.

Als Körnung des Materials wird der RMS-Wert bestimmt. Die Bezugsdichte ist 0,75.

$RMS = 10^3 \cdot S_0$

S_0 = Standardabweichung der optischen Dichte.

Die Meßfleckengröße beträgt $24 \mu m$, die Anzahl der Einzelwerte beträgt mindestens 200.

Tabelle 1

	Gradation	Empfindlichkeit	D_{\min}	RMS
Mehrschichtmaterial 1 (Typ)	0,56	Typ	0,12	31
Mehrschichtmaterial 2	0,54	+0,1	0,12	30
Mehrschichtmaterial 3	0,54	+0,2	0,12	28
Mehrschichtmaterial 4	0,54	+0,2	0,12	25

Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen (Material 2 bis 4) ist eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit bei gleichzeitiger erheblicher Verbesserung der Körnigkeit (RMS-Werte) feststellbar.

Beispiel 8

Eine empfindliche Chlorbromsilberemulsion mit einem Silbergehalt von 35 g/kg Emulsion und einem mittleren Korndurchmesser von $0,18$ bis $0,2 \mu m$ wird mit $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol 9-Ethyl-3,3'-bis-(4-sulfobutyl)-5,5'-diphenyloxa-trimethincyanin-mononatriumsalz (vergl. DE-PS 929080) sensibilisiert und in 3 Teile geteilt.

Mat. A: Enthält 0,25 Mol 1-(2-Chlor-4,6-dimethylphenyl)-3-[2-(3-pentadecylphenoxy)-butyramido]-2-pyrazolin-5-on (K14) pro Mol Silber und wird als Typ bezeichnet:

Mat. B: Enthält Farbkuppler laut Mat. A und zusätzlich erfindungsgemäß 10 mM/kg Emulsion Verbindung 16.

Mat. C: Enthält Farbkuppler laut Mat. A und zusätzlich erfindungsgemäß 10 mM/kg Emulsion Verbindung 8

Nach Zugabe üblicher Zusätze werden die Emulsionsproben auf einen Träger vergossen, mit einer Schutzschicht überzogen und durch einen kontinuierlichen und einen Stufenkeil mit Licht der Farbtemperatur 3200 K belichtet und anschließend nach folgendem Regime verarbeitet: (ECP-2)

Vorbad:	10-20"	26,7 ± 1,1 °C
Entwicklung:	3'	36,6 °C
Stoppbad	30-40"	26,7 ± 1,1 °C
Wässern	30-40"	27,0 ± 3 °C
Fixieren	40"	26,7 ± 1,1 °C
Wässern	30-40"	27,0 ± 3 °C
Bleichbad	60"	26,7 ± 1,1 °C
Wässern	40"	27,0 ± 3 °C
Fixieren	40"	26,7 ± 1,1 °C
Wässern	60"	27,0 ± 3 °C
Stabilisierungsbad	10-20"	26,7 ± 1,1 °C
Entwickler:		
H ₂ O	900 ml	
Kalkschutzmittel	1,0 ml	
Na ₂ SO ₃	4,35 g	
p-Amino-N,N-diethyl-m-toluidin		
· HCl	2,95 g	
Na ₂ CO ₃	17,1 g	
Na Br	1,72 g	
Na OH	auf 1000 ml auffüllen,	
H ₂ SO ₄ (2n)	pH = 10,53 ± 0,05 bei 27 °C	

Die entwickelten Streifen werden ausgemessen, die sensitometrischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die Werte in Tabelle 2 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Materialien B und C einen deutlichen Empfindlichkeitsgewinn bei sehr guter Schleierkinetik zeigen. Diese sehr guten sensitometrischen Werte sind verbunden mit einer wesentlichen Verbesserung der Körnigkeit, was die RMS-Werte in Tabelle 2 aussagen.

Tabelle 2

Material	Zusätze (mM/kg)	2'ECP2 D _{min} rel. E _{1,0} [%]	3'ECP2 D _{min} rel. E _{1,0} [%]	4'ECP2 D _{min} rel. E _{1,0} [%]	RMS 3'
A	ohne Zusatz (Typ)	0,10 100	0,16 100	0,25 100	15,7
B	10 Verb. 16	0,07 158	0,07 158	0,12 141	11,0
C	10 Verb. 8	0,07 141	0,08 158	0,11 141	11,0